



Casa abierta al tiempo

**Universidad Autónoma Metropolitana**

**Azcapotzalco**

**ESTUDIO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE  
PLATA CONTENIDA EN DESECHOS  
ELECTRÓNICOS, EN UN REACTOR  
ELECTROQUÍMICO.**

Tesis que presenta el

Ing. Navarrete Camarena Leonardo Martin

Para obtener el grado de

Maestro en Ingeniería de Procesos.

Esta tesis se realizó bajo la dirección de la Dra. Rosa María Luna Sánchez y el Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez, ambos pertenecientes al Departamento de Energía y a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

Agradezco a mi familia y amigos por el apoyo incondicional y comprensión brindado. Además, por darme la oportunidad de compartir los logros obtenidos en esta etapa de mi vida.

También quiero agradecer a la Dra. Rosa María Luna Sánchez y al Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez por su intereses, apoyo y comprensión hacia este proyecto.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología CONACyT, por la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

## RESUMEN

La explotación de minerales metálicos en México es una de las actividades más antiguas del país, es por ello que la mayoría de los depósitos minerales ricos en oro y plata han sido agotados. La industria minera del país se enfrenta, hoy en día, a la extracción de estos metales preciosos a partir de yacimientos con muy bajos contenidos de plata, pero con contenidos altos de cobre; la recuperación de metales preciosos por lo tanto resulta un costo elevado de inversión para la industria hidrometalúrgica. No obstante, eso, la industria continúa utilizando metales tales como oro, plata, paladio, platino, cobre y níquel, entre otros, para continuar desarrollando otros procesos, motivo por el cual, se trabaja en la búsqueda de alternativas viables y amigables con el medio ambiente. Bajo estos esquemas, en el presente trabajo de investigación se realizó un estudio fundamental de los procesos involucrados en la obtención electroquímica de plata contenida en desechos electrónicos mediante una solución lixivante de tiourea ácida.

Inicialmente, se determinaron los pretratamientos y lixiviación de los desechos electrónicos con el fin de cuantificar la cantidad de plata extraíble. Los resultados obtenidos mostraron que un solo pretratamiento con la composición de 1 M de  $H_2SO_4$  y 0.05 M  $H_2O_2$  y la lixiviación con composición de 0.4 M de Tiourea, pH 1 y 0.09 M de  $H_2O_2$ , permitiendo extraer 50 ppm de plata.

Una vez establecidas las concentraciones de los pretratamientos y lixivitaciones adecuadas, se establecieron las condiciones para operar el reactor electroquímico Electrocell. Las técnicas electroquímicas, voltamperometría y cronoamperometría fueron aplicadas a las soluciones provenientes de la lixiviación con el objetivo de determinar el potencial, -0.7 V vs SCE en el cual se puede depositar electroquímicamente plata sobre un electrodo de titanio.

Con la información obtenida en los estudios en el proceso de separación y los electroanalíticos, se estableció la composición de una solución lixivante sintética de pH 1, 0.4 M de Tiourea, 50 ppm de  $Ag(I)$ , la cual se introdujo en un reactor electroquímico con cátodo de titanio, ánodo de cobre, además de una membrana aniónica separando los compartimientos catódico y anódico. El estudio a potencial controlado indicó que es posible la electrodeposición a un potencial de cátodo de -0.7 V vs SCE de plata tanto en cátodo y ánodo, tal y como se muestra en los diagramas tipo Pourbaix.

# CONTENIDO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>iii</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>ix</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>x</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES</b>	<b>4</b>
<b>2.1 LIXIVIACIÓN.</b>	<b>4</b>
2.1.1 LIXIVIACIÓN CON CIANURO	5
2.1.2 LIXIVIACIÓN CON SOLUCIÓN ÁCIDA DE TIOUREA	6
<b>2.2 RECUPERACIÓN DE LOS IONES DE METALES CONTENIDOS EN LAS SOLUCIONES</b>	
<b>ÁCIDAS DE TIOUREA</b>	<b>10</b>
2.2.1 ABSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVADO	11
2.2.2 ABSORCIÓN EN RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	11
2.2.3 CEMENTACIÓN	11
2.2.4 ELECTRODEPOSICIÓN	12
<b>2.3 REACTORES ELECTROQUÍMICOS</b>	<b>14</b>
<b>2.4 ANÁLISIS TERMODINÁMICO</b>	<b>16</b>
<b>2.5 MODELADO DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO 3. OBJETIVOS</b>	<b>24</b>
<b>3.1 OBJETIVO GENERAL</b>	<b>24</b>
<b>3.2 OBJETIVOS PARTICULARES</b>	<b>25</b>
<b>3.3 HIPÓTESIS</b>	<b>25</b>
<b>CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>26</b>
<b>4.1 PROCESO HIDROMETALÚRGICO</b>	<b>27</b>
<b>4.2 TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS</b>	<b>29</b>
<b>4.3 ESTUDIO DE LA MACROELECTRÓLISIS</b>	<b>31</b>
<b>4.4 MODELADO</b>	<b>34</b>

<b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>35</b>
<b>5.1 PROCESO HIDROMETALÚRGICO</b>	<b>35</b>
5.1.1 PRETRATAMIENTO	36
5.1.2 LIXIVIACIÓN	37
<b>5.2 ELECTRODEPOSICIÓN</b>	<b>42</b>
5.2.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	42
5.2.1 CRONOAMPEROMETRÍA	46
<b>5.3 ESTUDIO DE LA MACROELECTRÓLISIS</b>	<b>49</b>
5.3.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO	49
5.3.2 ESTUDIO A CORRIENTE CONTROLADA, CONFIGURACIÓN SIN MEMBRANA ANIÓNICA	54
5.3.3 ESTUDIO A CORRIENTE CONTROLADA, CONFIGURACIÓN CON MEMBRANA ANIÓNICA	59
5.3.4 ESTUDIO A POTENCIAL CONTROLADO EN PRESENCIA DE MEMBRANA ANIÓNICA	67
5.3.5 ANÁLISIS DEL DEPÓSITO CRISTALINO ANÓDICO	75
5.3.6 ESTUDIO A POTENCIAL CONTROLADO DE UNA SOLUCIÓN REAL LIXIVIANTE	84
5.3.7 CARACTERIZACIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO ELECTROCELL	93
<b>5.4 MODELADO DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO ELECTROCELL</b>	<b>98</b>
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>100</b>
<b>ANEXO A</b>	<b>103</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>I</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema del reactor FM01-LC [38].....	15
<b>Figura 2.</b> Esquema simplificado de un proceso electrolítico. ....	19
<b>Figura 3.</b> Modelo de la doble capa difusión-convección, para procesos electroquímicos, A) Perfil de la capa de difusión de Nernst, B) Perfiles de concentración a diferentes valores de corriente [5]. ....	20
<b>Figura 4.</b> Desarrollo de la metodología experimental.....	26
<b>Figura 5.</b> Celda característica de tres electrodos, A) Electrodo de referencia en capilar de Luggin, B) Electrodo de trabajo: carbón vítreo, acero inoxidable y titanio, C) Contra Electrodo [13]. ....	30
<b>Figura 6.</b> Esquema del proceso, (a) tanque de agitación, (b) bomba peristáltica, (c) reactor Electrocell, (d) fuente, (e) multímetro, (f) electrodo de referencia calomel.....	32
<b>Figura 7.</b> Reactor electroquímico tipo filtro prensa Electrocell; (a) tapas de acero inoxidable, (b) cátodo, (c) ánodo, (d) juntas de teflón, (e) canales de flujo internos, (f) membrana anionica cuando aplica [23]. ....	33
<b>Figura 8.</b> Porciento de extracción de plata en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, variando concentración de peróxido; —○—P1 (sin pretratamiento), —□—P2 y —△—P3 (con un pretratamiento) se les adicionó 0.09 M de peróxido de hidrógeno; —◇—P4 (con un pretratamiento), —●—P5 (con dos pretratamientos consecutivos) y —■—P6 (con tres pretratamientos consecutivos) se les adicionó 0.1 M de peróxido de hidrógeno. ....	38
<b>Figura 9.</b> Porciento de extracción de oro en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, variando concentración de peróxido; —○—P1 (sin pretratamiento), —□—P2 y —△—P3 (con un pretratamiento) se les adicionó 0.09 M de peróxido de hidrógeno; —◇—P4 (con un pretratamiento), —●—P5 (con dos pretratamientos consecutivos) y —■—P6 (con tres pretratamientos consecutivos) se les adicionó 0.1 M de peróxido de hidrógeno. ....	39
<b>Figura 10.</b> Porciento de extracción de cobre en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, variando concentración de peróxido; —○—P1 (sin pretratamiento), —□—P2 y —△—P3 (con un pretratamiento) se les adicionó 0.09 M de peróxido de hidrógeno; —◇—P4 (con un pretratamiento), —●—P5 (con dos pretratamientos	

consecutivos) y  $\blacksquare$ -P6 (con tres pretratamientos consecutivos) se les adicionó 0.1 M de peróxido de hidrógeno. .... 40

**Figura 11.** Porciento de extracción de hierro en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, variando concentración de peróxido;  $\circ$ -P1 (sin pretratamiento),  $\square$ -P2 y  $\triangle$ -P3 (con un pretratamiento) se les adicionó 0.09 M de peróxido de hidrógeno;  $\diamond$ -P4 (con un pretratamiento),  $\bullet$ -P5 (con dos pretratamientos consecutivos) y  $\blacksquare$ -P6 (con tres pretratamientos consecutivos) se les adicionó 0.1 M de peróxido de hidrógeno. .... 41

**Figura 12.** Voltamperograma cíclico típico de la solución lixivante proveniente del experimento P3, con electrodo de carbón vítreo, a 25 mV/s, 1000 rpm. .... 43

**Figura 13.** Voltamperograma cíclico típico de la solución lixivante proveniente del experimento P3, con electrodo de acero inoxidable 304, 25 mV/s, 1000 rpm. .... 44

**Figura 14.** Voltamperograma cíclico típico de la solución lixivante proveniente del experimento P3, con electrodo de titanio para potenciales de reducción de plata, 25 mV/s. .... 45

**Figura 15.** Voltamperograma cíclico típico de la solución lixivante proveniente del experimento P3, con electrodo de titanio para potenciales de reducción de cobre, 25 mV/s. .... 46

**Figura 16.** Cronoamperometría de doble salto de potencial típico de la solución lixivante proveniente del experimento P3, con electrodo de acero inoxidable 304, -0.65 a -0.9 V vs SCE. .... 47

**Figura 17.** Área bajo la curva del cronoamperograma con electrodo de acero inoxidable 304. .... 48

**Figura 18.** Cronoamperometría de doble salto de potencial típico de la solución lixivante proveniente del experimento P3, con electrodo de titanio, -0.65 a -0.9 V vs SCE. .... 48

**Figura 19.** Área bajo la curva del cronoamperograma con electrodo de titanio. . 49

**Figura 20.** Distribución de las diferentes especies que se forman en la solución de tiourea-ácido sulfúrico en función del potencial de la solución a pH=1. .... 50

**Figura 21.** Diagrama de Pourbaix para el sistema plata-tiourea-ácido sulfúrico. 52

**Figura 22.** Diagrama Pourbaix del sistema plata-tiourea-ácido sulfúrico para los iones sulfato. .... 53

**Figura 23.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada para el ion plata, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —▲— SI1 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —◆— SI2 se le adicionó 100 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —●— SI3 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de titanio y ánodo de cobre). ..... 56

**Figura 24.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada para el ion cobre, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —▲— SI1 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —◆— SI2 se le adicionó 100 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —●— SI3 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de titanio y ánodo de cobre). ..... 57

**Figura 25.** Potencial de celda en función del tiempo de electrolisis a corriente controlada, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —▲— SI1 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —◆— SI2 se le adicionó 100 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —●— SI3 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de titanio y ánodo de cobre). ..... 58

**Figura 26.** Potencial de cátodo (potencial de acuerdo al electrodo de referencia calomel) en función al tiempo de electrolisis a corriente controlada, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —▲— SI1 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —◆— SI2 se le adicionó 100 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —●— SI3 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de titanio y ánodo de cobre). ..... 59

**Figura 27.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada en el compartimiento catódico en función del tiempo para el ion plata, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$ ; —▲— SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), —◆— SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre), —●— SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ ), —■— SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ). ..... 61

**Figura 28.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada en el compartimiento anódico en función del tiempo para el ion plata, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$ ; —▲— SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), —◆— SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre), —●— SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ ), —■— SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ). ..... 62



**Figura 29.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada en el compartimiento catódico en función del tiempo, para el ion cobre, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$  ; —▲— SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), —◆— SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre) , —●— SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$  ), —■— SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ). ..... 63

**Figura 30.** Ánodo (placa de cobre) cubierta de cristales  $CuTUMSO_4x \cdot H_2O$ . 64

**Figura 31.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada en el compartimiento anódico en función del tiempo para el ion cobre, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$  ; —▲— SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), —◆— SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre) , —●— SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$  ), —■— SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ). ..... 65

**Figura 32.** Potencial de celda en función del tiempo de electrolisis a corriente controlada, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$  ; —▲— SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), —◆— SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre) , —●— SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$  ), —■— SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ). ..... 66

**Figura 33.** Potencial de cátodo (potencial de acuerdo al electrodo de referencia calomel) en función al tiempo de electrolisis a corriente controlada, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$  ; —▲— SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), —◆— SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre) , —●— SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$  ), —■— SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ). ..... 67

**Figura 34.** Cambio de la concentración normalizada para el ion plata en el compartimiento catódico en función del tiempo, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —■— SP1 (0.75 L/min), —◆— SP2 (1 L/min), —▲— SP3 (1.5 L/min), —●— SP4 (7 L/min). ..... 69

**Figura 35.** Cambio de la concentración normalizada para el ion plata en el compartimiento anódico en función del tiempo, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —■— SP1 (0.75 L/min), —◆— SP2 (1 L/min), —▲— SP3 (1.5 L/min), —●— SP4 (7 L/min). ..... 70

**Figura 36.** Cambio de la concentración para el ion cobre en el compartimiento anódico en función del tiempo, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de

*Ag(I)*; ■ SP1 (0.75 L/min), ◆ SP2 (1 L/min), ▲ SP3 (1.5 L/min), ◆ SP4 (7 L/min). ..... 71

**Figura 37.** Potencial de celda en función del tiempo de electrolisis a potencial controlado, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de *Ag(I)*; ■ SP1 (0.75 L/min), ◆ SP2 (1 L/min), ▲ SP3 (1.5 L/min), ◆ SP4 (7 L/min). ..... 72

**Figura 38.** Corriente de celda en función del tiempo de electrolisis a potencial controlado, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de *Ag(I)*; ■ SP1 (0.75 L/min), ◆ SP2 (1 L/min), ▲ SP3 (1.5 L/min), ◆ SP4 (7 L/min). ..... 73

**Figura 39.** Difractograma de rayos-X del depósito anódico de la prueba SP3 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de *Ag(I)* y un flujo de 1.5 L/min. .... 76

**Figura 40.** Difractograma de rayos-X del depósito anódico de la prueba SP2 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de *Ag(I)* y un flujo de 1 L/min. 76

**Figura 41.** Análisis EDS del depósito anódico de la prueba SP3 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de *Ag(I)* y un flujo de 1.5 L/min. .... 78

**Figura 42.** Micrografía SEM de la plata metálica del depósito anódico de la prueba SP3 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de *Ag(I)* y un flujo de 1.5 L/min. .... 79

**Figura 43.** Análisis EDS del depósito anódico de la prueba SP2 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de *Ag(I)* y un flujo de 1 L/min. .... 80

**Figura 44.** Micrografía SEM del depósito anódico de la prueba SP2 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de *Ag(I)* y un flujo de 1 L/min. .... 81

**Figura 45.** Análisis EDS del sólido resistivo de cobre-tiourea-azufre. .... 82

**Figura 46.** Espectro de IR para las muestras del depósito anódico con una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1,; — D1-SIM1 (900 ppm de *Cu(II)* con reactivo de *CuSO4 · 5H2O*, 50 ppm de *Ag(I)*), — D2-SIM3 (900 ppm de *Cu(II)* con reactivo de *Cu(NO3)2 · 2.5H2O*, 50 ppm de *Ag(I)*), — D3 (con alambre de cobre), — D4-SIM4 (900 ppm de *Cu(II)* con reactivo de *CuCl2*, 50 ppm de *Ag(I)*). .... 84

**Figura 47.** Porcentaje de extracción de plata en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno; ▲ P3 y ◆ P7. .... 86

<b>Figura 48.</b> Porcentaje de extracción de cobre en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno; —▲— P3 y —◆— P7.....	87
<b>Figura 49.</b> Cambio de la concentración normalizada para el ion plata en el compartimiento catódico en función del tiempo, —▲— SP3, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de $Ag(I)$ ; —○— SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno.....	88
<b>Figura 50.</b> Cambio de la concentración normalizada para el ion plata en el compartimiento anódico en función del tiempo, —▲— SP3, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de $Ag(I)$ ; —○— SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno.....	89
<b>Figura 51.</b> Cambio de la concentración para el ion cobre en el compartimiento catódico en función del tiempo, —○—SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno.....	90
<b>Figura 52.</b> Cambio de la concentración para el ion cobre en el compartimiento anódico en función del tiempo, —▲— SP3, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de $Ag(I)$ ; —○— SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno. ....	91
<b>Figura 53.</b> Potencial de celda en función del tiempo de electrolisis a potencial controlado, —▲— SP3, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de $Ag(I)$ ; —○— SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno.	92
<b>Figura 54.</b> Corriente de celda en función del tiempo de electrolisis, —▲— SP3, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de $Ag(I)$ ; —○— SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno. ....	93
<b>Figura 55.</b> Correlaciones experimentales de acuerdo a la ecuación E16 para ▲ cátodo y ● ánodo, — — ajuste lineal de cátodo, - - - ajuste lineal de ánodo.....	97

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Procesos aplicados a los desechos electrónicos. ....	27
<b>Tabla 2.</b> Contenido de la solución para los pretratamientos. ....	28
<b>Tabla 3.</b> Composición de la solución lixivante. ....	28
<b>Tabla 4.</b> Porcentaje de extracción de metales en el pretratamiento, variando la concentración de peróxido de hidrógeno. ....	36
<b>Tabla 5.</b> Composición de la solución sintética. ....	42
<b>Tabla 6.</b> Composición de la solución sintética para cada prueba. ....	54
<b>Tabla 7.</b> Composición de la solución sintética para cada prueba a corriente controlada. ....	60
<b>Tabla 8.</b> Condiciones de la solución sintética y de las pruebas para un potencial de cátodo impuesto igual a -0.7 V vs SCE. ....	68
<b>Tabla 9.</b> Composición de la solución sintética precursora de la sal de cobre-tiourea-sulfato. ....	83
<b>Tabla 10.</b> Porcentaje de extracción de metales en el pretratamiento. ....	85
<b>Tabla 11.</b> Dimensiones del reactor electroquímico Electrocell por compartimiento. ....	93
<b>Tabla 12.</b> Condiciones del electrolito. ....	94
<b>Tabla 13.</b> Coeficientes de transferencia de masa asociado al área de electrodo, para el compartimiento catódico y anódico, con soluciones sintéticas 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de $Ag(I)$ . ....	94
<b>Tabla 14.</b> Números adimensionales. ....	95

# NOMENCLATURA

Símbolo	Definición	Unidades
$a, b, c$	Constantes de correlación $Sh = aRe^bSc^c$ .	
$A_c$	Área de la sección transversal del reactor.	$m^2$
$A_e$	Área del electrodo del reactor.	$m^2$
$C_0$	Concentración inicial del ion metálico.	$mol/m^3$
$C_j$	Concentración del ion metálico.	$mol/m^3$
$C_j^s$	Concentración del ion metálico en la superficie del electrodo.	$mol/m^3$
$d_h$	Diámetro equivalente del reactor.	$m$
$D$	Coeficiente de difusión de la especie electroactiva.	$m^2/s$
$E$	Potencial de equilibrio de la reacción electroquímica.	$V$
$E^0$	Potencial estándar de la reacción electroquímica.	$V$
$E_{app}$	Potencial aplicado a la celda.	$V$
$E_{OCP}$	Potencial de circuito abierto.	$V$
$F$	Constante de Faraday.	$96489\text{ Coulomb}/mol$
$h$	Espesor del canal del reactor.	$m$
$i$	Densidad de corriente.	$A/m^2$
$I$	Corriente eléctrica.	$A$
$k_j^0$	Constante de velocidad de reacción.	$s^{-1}$
$K_m$	Factor de transferencia de masa.	$m/s$
$l$	Altura del canal del reactor.	$m$
$L$	Longitud del canal del reactor.	$m$
$L_c$	Longitud característica del canal del reactor.	

$m$	Cantidad de la especie electroactiva transformada.	<i>Moles</i>
$n$	Número de electrones que participan en la reacción.	
$N_j$	Flux de las especies electroactivas.	$mol \cdot m^2/s$
$P$	Presión.	<i>KPa</i>
$Q$	Cantidad de carga eléctrica usada en la electrolisis.	<i>Coulomb</i>
$R$	Constante universal de los gases.	$8.314 \frac{m^3 \cdot Pa}{mol \cdot K}$
$r_j$	Velocidad de reacción.	$s^{-1}$
$Re$	Número adimensional Reynols.	
$Sc$	Número adimensional Smith.	
$Sh$	Número adimensional Sherwood.	
$S_{rate}$	Velocidad de barrido de potencial.	$V/s$
$t$	Tiempo.	$s$
$T$	Temperatura.	$K$
$u_j$	Movilidad de los iones.	
$V$	Volumen.	$m^3$
$z_j$	Carga de los iones en solución.	

<b>Símbolos</b>	<b>Definición</b>	<b>Unidades</b>
$\alpha$	Coeficiente de transferencia de carga de la reacción de electrodeposición.	
$\emptyset_m$	Potencial interno del metal.	$V$
$\emptyset_s$	Potencial interno de la solución.	$V$
$\delta_N$	Espesor de la capa difusiva de Nernst.	$pm$

$\emptyset$	Potencial eléctrico.	$V$
$\boldsymbol{v}$	Vector de velocidad.	$m/s$
$\eta$	Sobrepotencial eléctrico.	$V$
$\mu$	Viscosidad dinámica del electrolito.	$Kg/m \cdot s$
$\rho$	Densidad del electrolito.	$Kg/m^3$
$\vartheta$	Viscosidad cinemática del electrolito.	$m^2/s$

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

La minería en México constituye una de las actividades más importantes del país, la cual se ha desarrollado desde la época prehispánica y es considerada como un factor de desarrollo económico. Los estados donde se encuentran las principales minas activas son Sonora, Zacatecas, San Luis Potosí, Guanajuato y Chihuahua [1, 2, 3, 4, 5].

En México la fuente natural de metales se encuentra principalmente en depósitos minerales donde los sulfuros metálicos son sus principales portadores. En el territorio mexicano, los sulfuros metálicos que predominan en las mineralizaciones encontradas son: pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y acantita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) [3, 5, 6, 7].

La extracción de metales preciosos se ha vuelto cada vez más difícil debido a la explotación de minas desde la época pre-colonial y a las bajas concentraciones en las que se encuentra naturalmente (100 gr/ton de oro, 12000 gr/ton de plata). Por lo tanto, en México existen minerales con bajo contenido de metales preciosos y un alto contenido en cobre, superando la concentración de oro y plata hasta por 100 veces [5].



En los últimos años, se ha propiciado la extracción de metales de los residuos eléctricos y equipos electrónicos, debido a la alta concentración de metales que éstos contienen y que los hace atractivos por su alto valor económico y el uso secundario de los mismos.

La importancia de la recuperación de los metales es enfatizada por el hecho de que son reservas económicamente explotables para el Au, Ag y Cu, los cuales serían agotados en los próximos 50 años. El alto contenido de estos metales en los desechos electrónicos, como las placas de circuitos impresos, la cual contienen 0.025%w de Au, 0.01%w de Ag, 16%w de Cu, entre otros; hacen que sea un atractivo recurso secundario de metales. Los desechos han sido estudiados para la recuperación de metales por medio de procesos mecánicos, térmicos y químicos, actualmente los metales son recuperados mediante procesos térmicos principalmente, así contribuyendo a una grave contaminación. Como resultado, los metales preciosos los cuales son más del 80% del valor total intrínseco de las placas de circuitos impresos, se ha informado que el 93% de oro y el 98% de cobre se ha recuperado de los desechos telefónicos, lo que hace que la recuperación de metales preciosos sea económicamente atractiva a la industria, además de ser una alternativa útil ambientalmente [1, 2, 3, 8, 9].

Para poder llevar a cabo la recuperación de los metales preciosos, es necesario introducir operaciones hidrometalúrgicas que involucran la recuperación de componentes metálicos valiosos, por reacciones en fase acuosa con algunos de los siguientes objetivos.

- Producir compuestos con alta pureza para una posterior conversión a metales aplicando técnicas pirometalúrgicas.
- Obtener un metal a partir de un compuesto metálico o un metal impuro.
- Obtener un metal a partir de un mineral concentrado o un concentrado que ha sido tratado.

Generalmente se identifican tres operaciones unitarias básicas en un proceso hidrometalúrgico que son las siguientes:

- Lixiviación.
- Purificación y concentración acuosa.
- Recuperación.

La rentabilidad del proceso dependerá de la procedencia de la materia prima a tratar debido a que, en algunos casos, las impurezas contenida en los compuestos pueden ser costosas y no redituvar la producción del metal de interés. En este caso, las alternativas de procesos químicos, biológicos y electroquímicos, de manera independiente o mezclas de algunos de ellos, puede resultar atractivamente económica en la industria.

## **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES**

### **2.1 LIXIVIACIÓN.**

El proceso de lixiviación involucra la disolución de valores metálicos de ciertos materiales con una solución acuosa por el uso de reactivos químicos específicos. Normalmente los materiales son transportados y tratados por métodos que dependen del material valioso que se va a tratar. Se consideran tres tipos de materiales; materiales de baja ley, material para lixiviación directa y material de alta ley [10, 11].

Un ejemplo de lixiviación de materiales de baja ley se tiene en la hidrometalurgia de cobre, donde el material se coloca en montones y es tratado por soluciones de lixiviación que se reciclan, estos montones contienen óxidos y sulfuros de baja ley.

Los materiales para lixiviación directa son aquellos que contienen suficientes valores metálicos como para ser triturados y molidos en tamaños apropiados para ser sometidos a lixiviación en pilas o lixiviación por agitación; como por ejemplo los desechos electrónicos.

En cualquier proceso de lixiviación hay tres factores importantes: poner en contacto el agente lixivante con el material a lixiviar, separar los sólidos formados de la solución

resultante y precipitar el metal; lo común es realizar estas operaciones en el orden indicado, si bien a veces no se siguen en el orden o solo intervienen dos operaciones. El agente lixivante consiste en una solución de una serie de químicos disueltos en agua, los cuales tiene la función de disolver al ion metálico (oxidación) y de mantenerlo complejo en la solución [12].

### 2.1.1 LIXIVIACIÓN CON CIANURO

La lixiviación con cianuro es el método comúnmente usado, sin embargo, este agente lixivante además de los elevados niveles de toxicidad, muestra bastantes limitaciones respecto a los minerales refractarios los cuales normalmente son sometidos a pretratamientos costosos.

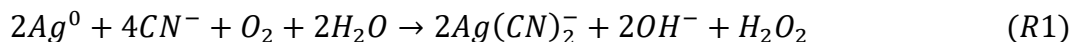
El proceso de lixiviación con cianuro, se ha empleado con éxito desde finales del Siglo XIX en la obtención de oro y plata; esta última se encuentra generalmente combinada con azufre en formas como la acantita ( $Ag_2S$ ), la cual es altamente insoluble.

A pesar de su extenso uso, el proceso presenta varios problemas como se enuncia a continuación [13]:

- Cinética lenta de oxidación-disolución y dadas las condiciones requeridas es difícil utilizar oxidantes fuertes que incrementen la cinética.
- La lixiviación no es completa para minerales refractarios y/o arcillosos debido a que el oxígeno no ataca la estructura matricial del oro y la plata encapsulados.
- La baja selectividad del cianuro como complejante (se compleja también con iones de cobre, hierro, plomo y arsénico) ocasiona un consumo excesivo de este reactivo para lograr recuperaciones altas.
- La elevada toxicidad del cianuro ocasiona dificultades para su manejo, tratamiento y/o desecho.

En la cianuración cuando se tienen minerales concentrados en sulfuros, se utiliza  $O_2$  como agente oxidante del sulfuro presente en la acantita, para liberar los iones Ag (I); en cambio, el oro que regularmente se encuentra en su forma metálica, es oxidado

directamente por el oxígeno. Una vez que los metales preciosos quedan en solución como iones, el ion  $CN^-$  los compleja, estabilizándolos en solución acuosa [7, 13, 14, 15, 16, 17]. Las reacciones que se presentan a continuación son para representar el proceso cuando se tiene solo plata metálica y en sulfuro de plata (reacciones R1 y R2 respectivamente) [18, 19]:



Las reacciones redox y de complejación varían cuando el mineral contiene diferentes fases de plata, por ejemplo, pirargirita, la cual contiene antimonio, o bien otros elementos como telurio, en estos casos las reacciones R1 y R2 son más complejas.

### 2.1.2 LIXIVIACIÓN CON SOLUCIÓN ÁCIDA DE TIOUREA

Actualmente se estudian procesos de lixiviación amigables con el ambiente y un buen candidato es la lixiviación con soluciones ácidas de tiourea, debido a que tiene buenas perspectivas de desarrollo gracias a que presenta un alto grado de selectividad para oro y plata. Por otro lado, cabe la posibilidad de recircular y regenerar la solución lixivante, ya que las reacciones secundarias no alteran de forma determinante su composición. La lixiviación antes mencionada consiste en oxidar el metal, es decir, con el agente oxidante que es el peróxido de hidrógeno oxidado al ion metálico y, por otro lado, complejar el ion metálico disponible con tiourea [12, 20].

La lixiviación, desde el punto de vista fundamental, se lleva de acuerdo a los siguientes pasos:

- Transporte del agente lixivante del seno de la solución hacia la superficie de la partícula (transporte externo de masa).
- Difusión del agente lixivante en la capa de inertes (en el caso de los desechos electrónicos esta etapa no existe).

- Reacción del agente lixivante con el metal.
- Difusión del ion metálico complejado en la capa de inertes (en el caso de los desechos electrónicos esta etapa no existe).
- Transporte del ion metálico complejado de la superficie de la partícula hacia el seno de la solución.

Lo anterior puede ser descrito mediante el modelo de núcleo decreciente, el cual es aplicable a partículas no porosas y considera que el reactivo fluido inicia la reacción en la capa externa de la partícula sólida, además el reactivo sólido se convierte en productos fluidos o sólidos y material inerte. La reacción se desarrolla entonces en forma sucesiva hacia adentro, disminuyendo constantemente el tamaño del núcleo del material que no ha reaccionado [12].

Las principales características inherentes que posee la lixiviación con tiourea son las siguientes:

- Operación en medio ácido, pH entre 1 y 2.
- Posibilidad de usar varios agentes oxidantes, entre ellos  $Fe(III)$  y  $H_2O_2$ .
- La disolución de oro y plata involucra la formación de un complejo catiónico a diferencia de la cianuración que es un complejo aniónico.

La tiourea (TU o  $CS(NH_2)_2$ ) es una sustancia orgánica blanca, soluble en agua y en alcohol, con punto de fusión de 180-182 °C. Disuelta en agua produce una forma molecular muy estable en soluciones ácidas en donde actúa como un ligando neutral.

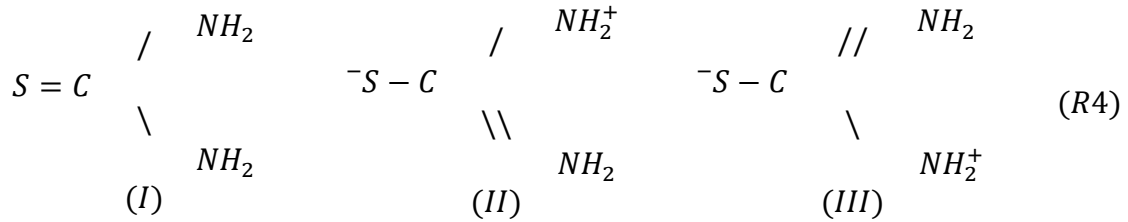
La lixiviación con tiourea es uno de los avances más prometedores de las técnicas de lixiviación, debido a que las estrictas regulaciones para la calidad del agua podrían obligar a realizar un remplazo gradual de procesamiento tóxicos.

Estudios de Raman (SERS, Surface Enhanced Raman Scattering) y Cristalografía de rayos X (XDR, X-Ray Powder Diffraction) revelan que la tiourea se muestra como un híbrido de resonancia con la siguiente estructura química:



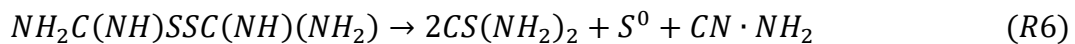
La tiourea exhibe una marcada tendencia a producir enlaces coordinados con iones uni y multivalentes ya que en su estructura se observan tres centros potenciales de coordinación, los cuales son los dos átomos de nitrógeno y el átomo de azufre [21].

Sin embargo, el enlace se presenta a través del azufre en función de algunas características estructurales como lo son la planaridad de la molécula, la longitud de los enlaces  $C - S$  y  $C - N$ , junto con la rotación restringida del enlace  $C - N$ , factores que contribuyen significativamente a la estructura polar que exhibe la molécula de tiourea en tres (R4-I, II y III) estructuras híbridas de resonancia [21, 22].



La separación de cargas disminuye la capacidad de donación del átomo de nitrógeno y aumenta la capacidad del átomo de azufre.

La principal desventaja del sistema de tiourea es la degradación de dicho reactivo, debido a que se ha determinado que su estabilidad está relacionada directamente con el agente oxidante utilizado (peróxido de hidrógeno) para soluciones ácidas. Existen evidencias de que en presencia de algunos agentes oxidantes, la tiourea sufre oxidación en varios estados donde el primer producto es el disulfuro de formamidina (DSFA,  $NH_2C(NH)SSC(NH)(NH_2)$ ) que se forma al oxidar parcialmente a la tiourea, mediante la reacción reversible R5, como se muestra a continuación [12, 23, 24, 25, 26]:



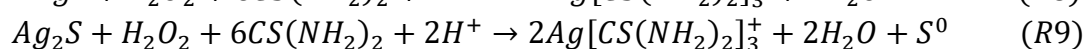
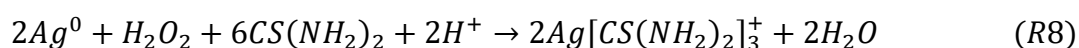
La degradación no depende de la concentración de ácido, además de que procede lentamente en presencia de oxígeno o iones férricos, pero es acelerada por oxidantes fuertes como el peróxido de hidrógeno y ozono [27, 28].

La reacción química R5 posee un potencial de oxidación de -0.42 V vs NHE. A potenciales mayores el disulfuro de formamidina se transforma (o se degrada) por reacciones irreversibles cuyo producto final es el azufre elemental (Reacción R6-R7). Para contrarrestar la degradación de la tiourea se utiliza un proceso electroquímico en el cual se controle el potencial redox de la solución, abriéndose la posibilidad de recircular y regenerar la solución lixivante.

La descomposición de la tiourea puede ocasionar altos consumos de la misma y la pasivación de la superficie metálica debido a la precipitación de azufre lo cual puede evitarse manteniendo los niveles del disulfuro de formamidina. Además, otros parámetros que provocan la degradación de la tiourea son los pH menores a 1, temperaturas por arriba de 40 ° C, elevados porcentajes de sólidos, concentración de tiourea y potenciales de óxido reducción de la solución lixivante.

Las reacciones subsiguientes R6-R7 a la degradación del DSFA proceden a muy baja velocidad y son irreversibles, descomponiéndose a cianamidas, azufre y tiourea [27].

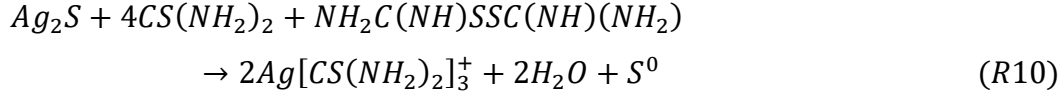
Las reacciones globales que ocurren en la lixiviación de plata metálica y sulfuro de plata, en presencia de tiourea, son las siguientes (reacciones R8 y R9) [26, 29]:



Se ha especulado que el DSFA es en realidad el agente activo que lixivia los metales preciosos en todos los sistemas la cual entra en contacto con tiourea y el disulfuro de formamidina (proveniente de la oxidación parcial de la tiourea) la cual al reaccionar se obtiene los iones de plata complejoado con tiourea, además de agua y azufre elemental provenientes de la solución y del sulfuro de plata; el complejo de plata con tiourea formado dependerá de la cantidad de tiourea presentes en la solución y de las condiciones

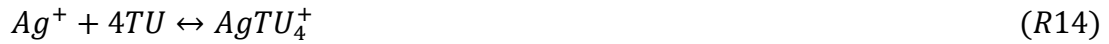


de la solución, además se ha observado cinéticas más eficientes cuando aproximadamente la mitad de la tiourea presente en solución es convertida en DSFA [12, 21, 30]:



Las velocidades de disolución de oro y plata en soluciones ácidas de tiourea están usualmente controladas por la difusión de los reactantes en la superficie del metal y en consecuencia están relacionadas con la concentración del agente oxidante (peróxido de hidrógeno), disulfuro de formamidina y especies de tiourea.

El complejo que forma plata-tiourea es muy complicado debido a la formación de diferentes especies mono y bi nucleares pero las especies predominantes son las siguientes:



La formación de estos complejos de plata-tiourea depende de la concentración del ion y de tiourea [22, 31, 32, 33, 34].

## 2.2 RECUPERACIÓN DE LOS IONES DE METALES CONTENIDOS EN LAS SOLUCIONES ÁCIDAS DE TIOUREA

Una parte importante del desarrollo de los métodos de lixiviación, incluyen las operaciones orientadas a recuperar los iones de metales preciosos de estas soluciones. Algunos métodos propuestos de recuperación se enlistan a continuación;

- Absorción en carbón activado.
- Absorción en resinas de intercambio iónico.
- Cementación.
- Electrodeposición.

### **2.2.1 ABSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVADO**

La precipitación de plata y oro sobre carbón activado a partir de soluciones ácidas de tiourea presenta varios inconvenientes debido a que la tiourea tiene afinidad por el carbón, en consecuencia, reduce el espacio para la deposición del complejo metal-tiourea, por lo que es necesario utilizar una mayor cantidad de carbón y como consecuencia de ello el consumo de tiourea aumenta considerablemente. La otra dificultad que presenta es en la desorción del complejo metal-tiourea por la extrema afinidad de este catión por el carbón que requiere de mayores tiempos de operación [5].

### **2.2.2 ABSORCIÓN EN RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO**

El uso de dichas resinas está limitado por el costo y duración de este material absorbente. Existe actualmente algunos tipos de resinas para el proceso de lixiviación con tiourea, entre ellas podemos encontrar la resina Dowex, Bio-Rad, Bayer Lewatit y Duolite.

### **2.2.3 CEMENTACIÓN**

La cementación de un metal a partir de una solución, depende de una reacción de desplazamiento en el cual un metal menos noble reduce a los iones presentes en solución

precipitándolos a su estado metálico. El metal menos noble es oxidado y sus iones son incorporados a la solución.

El proceso de precipitación de oro y plata se realiza con aluminio en polvo a partir de soluciones de tiourea, quizás después de la electrodeposición directa, este método sea el más aconsejable debido a su alta eficiencia en condiciones de operación óptimas.

La principal desventaja de este método es que la cinética de reducción del complejo metal-tiourea es bastante lento. La ventaja es que permite la reutilización de la solución lixivante debido a que se logra un menor consumo de este reactivo.

## **2.2.4 ELECTRODEPOSICIÓN**

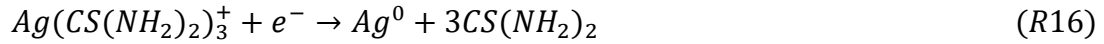
Este método consiste en la producción de depósitos metálicos mediante la aplicación de energía eléctrica. Este proceso se lleva mediante reacciones electroquímicas heterogéneas que ocurren vía transferencia de carga a través de la interfaz entre un electrodo (metal) y un electrolito (solución).

Una vez que los iones metálicos se encuentran en solución, se lleva a cabo la electrodeposición de plata a través de procesos electroquímicos los cuales son amigables con el medio ambiente, poseen alta eficiencia energética y pueden ser realizados con una mínima participación de materiales auxiliares. De la misma manera, los metales provenientes de residuos electrónicos pueden ser recuperados a través de métodos electroquímicos sin pérdidas considerables durante el proceso [1, 5, 6]. El método electrolítico puede ser utilizado en soluciones concentradas en reactores electroquímicos con electrodos planos [16].

Existen aún incógnitas respecto a los mecanismos involucrados y las condiciones óptimas de los procesos electroquímicos como son la reacción anódica y la catódica. La investigación sobre la cinética de la extracción de plata es direccionada usando dos enfoques; el químico y el electroquímico. En los procesos electroquímicos se analizan las velocidades de electrodeposición, los procesos redox, características de los parámetros cinéticos, la aceleración o la disminución de la velocidad de la reacción debido a la presencia de otros metales en la solución lixivante. De acuerdo al origen de cada metal, pueden presentarse diferentes fases minerales, impactando en la cuantificación y la

velocidad de extracción [14]. Es decir, en el uso del proceso electroquímico para llevar a cabo la separación de plata a partir de soluciones lixiviantes, no se añaden nuevos reactivos a la solución aun cuando la concentración de cobre es alta respecto a la plata, y la cantidad de especies químicas adicionales del sistema son importantes, como anteriormente se mencionó. Esto representa un reto importante para llevar a cabo la electroseparación, utilizando electrodos tridimensionales que ofrecen altas relaciones de área/volumen, así como las innovaciones de diseño de promotores de turbulencia utilizados en los reactores electroquímicos [5, 6, 10, 13, 16].

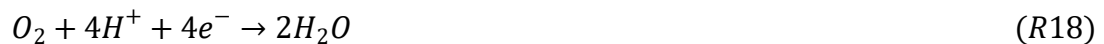
La recuperación electrolítica de plata a partir de soluciones de tiourea se presenta por la siguiente reacción (reacción R16):



El potencial de reducción de la plata es de -0.2 V vs NHE, sin embargo, la reacción de evolución de hidrógeno (reacción R17) durante la electrodeposición de un metal o aleación tiene un importante efecto sobre la polarización y eficiencia del proceso, particularmente cuando ocurre en medio ácido [23].



De igual manera, la reducción de oxígeno (reacción R18) siempre se encuentra presente en los procesos catódicos, afectando la eficiencia del depósito de metales.



En el proceso electroquímico se lleva a cabo la transferencia de carga que tiene lugar en la interfaz entre un conductor electrónico y un conductor iónico. De esta forma

las especies electroactivas, iones o moléculas, son oxidadas o reducidas sobre la superficie de un electrodo, el cual actúa como fuente o receptora de electrones [35, 36, 37].

Las ventajas de utilizar un proceso electroquímico son las siguientes [5];

- Se puede recuperar oro y plata en su estado puro, a partir de soluciones concentradas.
- Es eficiente para concentraciones de oro y plata altas.
- Fácil manipulación de soluciones líquidas.
- No requiere la adición de otros reactivos para realizar la reducción.
- El control del pH puede ser alcanzado electroquímicamente, mediante la oxidación y reducción del agua.
- Bajos costos de operación.
- Transforman sustancias químicas para reutilizarlas o desecharlas cumpliendo las normas ambientales.

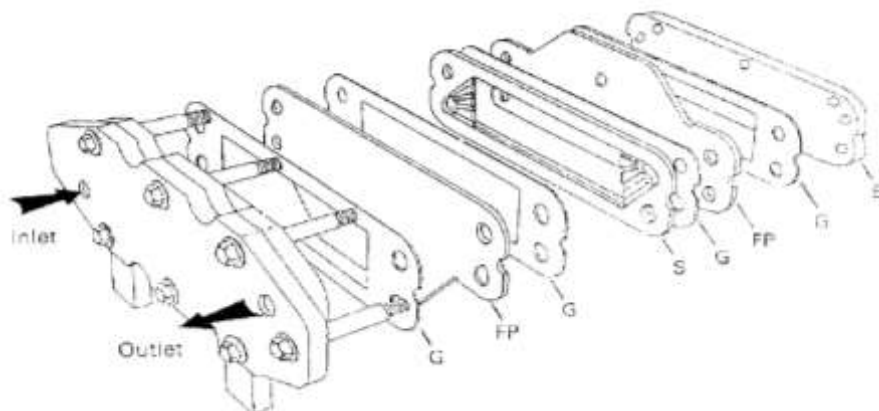
La principal desventaja que se tienen es la baja eficiencia de corriente con soluciones diluidas en celdas convencionales de electrodos planos. Además de las bajas concentraciones de los metales preciosos, otro factor que afecta la eficiencia del proceso es la presencia de cobre en el producto final, lo cual disminuye el valor del oro y plata recuperados, siendo indispensable elegir adecuadamente las condiciones del proceso para eliminar en lo posible la interferencia de dicho metal [5, 20].

## **2.3 REACTORES ELECTROQUÍMICOS**

Las configuraciones que mejores resultados han presentado en el proceso electroquímico de separación de la plata a partir de soluciones diluidas han sido el reactor tipo filtro prensa y el de cilindro rotatorio [10, 13]. Ambas configuraciones de reactores se han estudiado ampliamente permitiendo así desarrollar modelos y correlaciones que permiten entender tanto el comportamiento hidrodinámico como los fenómenos de transporte de masa [13, 38].

El reactor tipo filtro prensa es el más utilizado en aplicaciones de laboratorios e industriales. El más común de los reactores tipo filtro prensa FM01-LC el cual es un

prototipo a escala de la celda FM21-SP. La caracterización de este tipo de reactor es con el objetivo de lograr las mejores eficiencias de sus procesos relevantes que conlleva al transporte de masa y de momentum. La elección conveniente de este tipo de reactor electroquímico es debido a la construcción de la celda, que puede ser realizado sobre cualquier tipo de material, además el transporte de masa es fácilmente controlado y un sencillo escalamiento desde una escala de planta piloto hasta la operación a escala industrial, este tipo de reactor es utilizado mucho en el tratamiento de efluentes en la industria textil, petroquímica, entre otras [39, 40]. En la Figura 1 se muestra el esquema de este tipo de reactor.



**Figura 1.** Esquema del reactor FM01-LC [38].

Se ha estudiado la electroseparación de plata a partir de soluciones lixiviantes con altas concentraciones de cobre, mediante un reactor electroquímico tipo flujo pistón o filtro prensa FM01-LC, utilizando electrodos de titanio, carbón vítreo reticular, electrodos tridimensionales, electrodos planos, electrodos porosos y electrodos de grafito [16, 38]. Se han realizado además estudios de microelectrólisis y macroelectrólisis en los cuales se determinaron los intervalos de potencial en los que se obtiene el depósito de plata y la relación del área del electrodo con respecto a la concentración de las especies electroactivas. Esta última es tan pequeña que las condiciones del seno de la solución permanecen prácticamente constantes a lo largo del tiempo [13].

## 2.4 ANÁLISIS TERMODINÁMICO

Para poder predecir las condiciones a las cuales se obtienen los electrodepósitos es necesario contar con una herramienta teórica que permita predecir el comportamiento de este tipo de soluciones de tiourea cuando contiene iones metálicos disueltos, por lo cual se realizan estudios termodinámicos para entender el comportamiento de las variables de temperatura, pH y potencial, y obtener los diagramas de zonas de predominio y de potencial-pH también llamados diagramas tipo Pourbaix. Este estudio termodinámico permite además determinar la formación de complejos metálicos y de aleaciones, así como la predominancia de cada uno de ellos bajo diferentes condiciones de potencial y acidez de la solución, con lo que es posible conocer el potencial de reducción teórico de cada especie metálica [23, 31, 41, 42].

Los diagramas tipo Pourbaix son construidos a partir de los equilibrios químicos y electroquímicos y definen el dominio de estabilidad para el electrolito, el metal y los compuestos relacionados. Tales diagramas se pueden construir a partir de los cálculos basados en la ecuación de Nernst (Ecuación E1) y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad (E1)$$

Donde  $E$  es potencial,  $E^0$  es potencial estándar,  $R$  Constante universal de los gases  $8.314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{mol} \cdot \text{K}$ ,  $T$  es temperatura,  $n$  son el número de electrones que participan en la reacción y  $F$  es la constante de Faraday  $96489 \text{ Coulomb} / \text{mol}$ .

La presencia de agentes complejantes puede modificar apreciablemente los diagramas debido a la formación de complejos con el metal altamente estables en disolución o de sales insolubles. Como consecuencia, en los diagramas aparecen nuevos dominios para las especies iónicas en disolución que ocupan espacios más amplios que los correspondientes a los sistemas metal-agua [23, 31, 41]. Estos diagramas tienen una

importante restricción en la práctica, la cual es que predicen la posibilidad termodinámica de que ocurran ciertos fenómenos, pero no la velocidad en que éstos sucedan [42].

Actualmente se ha publicado el diagrama Eh-pH para el sistema tiourea-plata, en el cual se muestra la estabilidad de los complejos de las reacciones R11-R15; sin embargo, para poder utilizar un diagrama de este tipo es necesario tener en cuenta las condiciones de la solución lixivante, es decir, temperatura y concentración de cada especie presente ya sea metálica u orgánica [20, 23, 41].

## **2.5 MODELADO DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO**

Con el propósito de describir el comportamiento de reactores electroquímicos, se han realizados avances importantes en la generación de modelos físicos y matemáticos, que describen el comportamiento de celdas de flujo con diferentes geometrías de electrodo. Estos modelos se encuentran basados en correlaciones adimensionales, técnica de análisis de trazadores y técnica de dinámica de fluidos computacional (CFD por sus siglas en inglés) [5, 43, 44].

Desde el punto de vista del modelado y diseño de un reactor para una reacción específica, lo importante es determinar si el grado de mezclado de las fases individuales puede representarse por alguno de los límites ideales (flujo pistón, mezclado completo) o si es necesario emplear algún modelo de flujo no-ideal.

En los reactores electroquímicos para aplicaciones sustentables, es importante obtener altos rendimientos, con el propósito de que la operación sea eficiente para las aplicaciones de interés. Es por ello que además de elegir los materiales de electrodo idóneos, es importante seleccionar un diseño de celda o reactor electroquímico, en donde el transporte de masa sea lo más eficiente posible, tratando de evitar efectos de mala distribución de flujo de fluido, provocado por desviaciones del comportamiento ideal.

En el caso de la descripción del comportamiento del reactor, en la práctica es común encontrar desviaciones de los modelos simples, mismas que pueden llevar a errores de diseño cuando no se considera la no idealidad de flujo.



La caracterización del reactor electroquímico permite conocer los siguientes parámetros importantes [5, 45]:

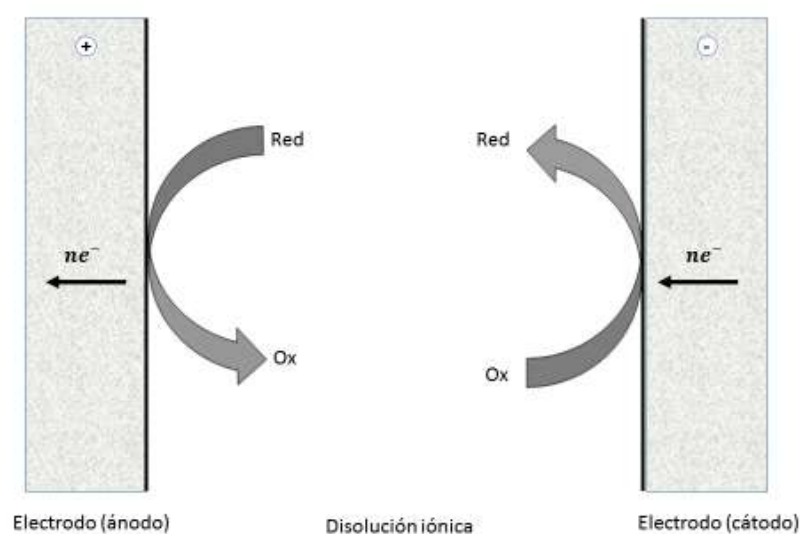
- El transporte de los iones en solución y los fenómenos de transferencia de carga y masas debida a la reacción (catódica o anódica) sobre la superficie del electrodo.
- El funcionamiento de la celda electroquímica según la variación de la concentración de los reactivos en función del tiempo.
- El área activa en los electrodos.
- La hidrodinámica del electrolito.
- La tasa de conversión.
- El rendimiento faradaico.
- Rendimiento global del proceso.
- La selectividad.
- La productividad específica.
- Los intercambios térmicos.
- La tensión de electrólisis entre los electrodos.
- La caída óhmica debida a las resistencias existentes en el interior del reactor.
- La distribución de potencial y densidad de corriente sobre los electrodos.

El reactor FM01-LC puede ser modelado como un reactor tipo flujo pistón; estudios previos sobre este reactor consideran el coeficiente promedio de transporte de masa para electrodos de 2 y 3 dimensiones, junto con la distribución de transferencia de masa sobre los electrodos. Un método que se utiliza comúnmente para poder determinar el comportamiento hidrodinámico es la obtención de curvas de tiempo de residencia, el cual dependerá del tipo de reactor electroquímico, su geometría, magnitudes de los flujos, entre otros [38, 46, 47].

Para poder realizar el balance de materia en el sistema electroquímico, es necesario definir en qué modo de operación trabajará el reactor en una situación real. Existen varios modos de operación de reactores químicos y electroquímicos, como son el modo de operación en continuo, lotes, lotes con recirculación, by-pass, entre otros [43, 48].

Para poder determinar el modelo de transferencia de masa es necesario también el determinar cómo se está llevando a cabo la electrodeposición en el reactor electroquímico

(Figura 2), siendo que el movimiento de las especies electroactivas hacia y fuera de la superficie del electrodo constituyen la base de los procesos electroquímicos. Dicho proceso puede ser controlado mediante transporte de masa, transporte de carga y la velocidad de reacción; siendo que generalmente se busca que todo el proceso esté controlado por la velocidad a la que las especies llegan al electrodo, es decir por el transporte de masa, ya que de esta forma se puede llegar a tener un alto grado de conversión [5, 35, 36, 43, 49, 50].



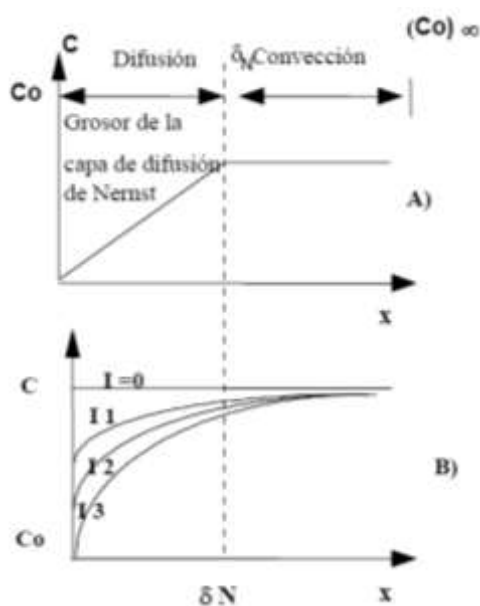
**Figura 2.** Esquema simplificado de un proceso electrolítico.

La electrodeposición ocurre mediante la transferencia de carga a través de una interfaz que aparece cuando se pone en contacto un metal y una solución electrolítica (esta se conoce como interfaz de electrodo o doble capa eléctrica). En esta interfaz se considera que existe una diferencia de las propiedades físicas y termodinámicas con respecto a las propiedades en el seno del metal y de la solución, variando dichas propiedades en base a la distancia existente entre la fase metálica y el seno de la solución. El grosor de la capa eléctrica se encuentra en orden de magnitud  $10^{-9} m$ , esta separación es provocada por la diferencia de potenciales eléctricos internos de cada una de las fases de contacto [5, 35, 36, 43, 49].

Analizándolo de una manera sencilla, el modelo mostrado en la Figura 3, admite que la capa del electrolito cerca de la superficie del electrodo puede ser dividida en dos zonas (Figura 3-A). Cerca de la superficie una capa inmóvil, donde solo existe el transporte de masa por difusión y fuera de esta capa ocurre un transporte por convección. En la realidad no hay tal capa, más bien ocurre una transición gradual como se muestra en la Figura 3-B.

Existen implicaciones importantes por la formación de la doble capa en la velocidad de las reacciones electroquímicas las cuales son;

- La diferencia entre los potenciales entre la fase metálica y la solución ( $\phi_m - \phi_s$ ), la cual es la fuerza propulsora para la transferencia de carga entre las especies químicas y la interfaz del electrodo.
- La fuerza propulsora dependerá de la reacción de las especies electroactivas.



**Figura 3.** Modelo de la doble capa difusión-convección, para procesos electroquímicos, A) Perfil de la capa de difusión de Nernst, B) Perfiles de concentración a diferentes valores de corriente [5].

Las ecuaciones diferenciales parciales que gobiernan la transferencia de masa en un reactor electroquímico pueden ser acopladas en tres diferentes formas y/o combinación de estos tres modos: a) migración; es el movimiento de las especies cargadas debido a un

gradiente de potencial eléctrico entre el ánodo y cátodo; b) difusión; es el movimiento de las especies debido a la diferencia de concentraciones entre la interfaz y la solución, la cual describe la primera ley de Fick y c) convección; es el movimiento de la especie originado por un gradiente de velocidad del electrolito o por la densidad del electrolito, la cual es la ecuación llamada Nernst-Planck [5, 35, 36, 43, 49].

$$N_j = -z_j u_j F C_j \nabla \phi - D \nabla C_j + v C_j \quad (E2)$$

Donde  $N_j$  es el flux de las especies electroactivas,  $z_j$  es la carga de los iones en solución,  $u_j$  es la movilidad de los iones,  $F$  es la constante de Faraday,  $\nabla \phi$  es el gradiente de potencial,  $\nabla C_j$  es el gradiente de concentración,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $v$  es el vector velocidad.

Una consideración utilizada para el diseño de reactores es que el número de transporte de las especies involucradas en la reacción electroquímica es muy bajo, con respecto a las demás especies, por lo que la velocidad de reacción de la especie de interés estará controlada por el flux de transporte de masa. Siendo así, la concentración de la especie soporte de nuestro interés es mayor que la de las demás especies presentes y que la solución es electroneutra, lo cual hace que el término de la migración sea despreciable [5, 35, 36, 43, 49].

Se requiere saber la distribución de potencial, la cual tiene dos contribuciones, el potencial interno o de Galvani del metal  $\phi_m$  y el potencial interno de la solución  $\phi_s$ .

$$\eta = E_{OCP} - E_{app} = E_{OCP} - (\phi_m - \phi_s) \quad (E3)$$

$$E_{app} = E_{OCP} - S_{rate} t \quad (E4)$$

Donde  $\eta$  es el sobre potencial eléctrico,  $E_{OCP}$  es el potencial de circuito abierto,  $\phi_m$  es el potencial interno del metal,  $\phi_s$  es el potencial interno de la solución y  $t$  es tiempo. Este sobrepotencial se encuentra asociado con la selectividad de reacciones

electroquímicas, debido a que dichas reacciones, solo ocurren en un intervalo de sobrepotencial característico. Aunque también el potencial varia con respecto al tiempo en un análisis de voltamperometría por lo que es necesario conocer el potencial aplicado (E4), donde  $S_{rate}$  es la velocidad de barrido.

La condición de electroneutralidad viene dada por:

$$\sum_j z_j C_j = 0 \quad (E5)$$

Donde  $z_j$  es la carga de los iones en solución y  $C_j$  es la concentración del ion metálico. La velocidad total para una reacción electroquímica está dada en función de la ley de Faraday:

$$m = \frac{Q}{nF} \quad (E6)$$

Donde  $m$  es la cantidad de la especie electroactiva transformada,  $Q$  es la cantidad de carga eléctrica utilizada en la electrolisis,  $n$  es el número de electrones que participan en la reacción y  $F$  es la constante de Faraday. Por otro lado, la corriente total puede determinarse mediante la derivación con respecto al tiempo de  $Q$ ;

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (E7)$$

Donde  $I$  es la corriente eléctrica y  $t$  tiempo. El proceso de electrodeposición es asumido que sucede como la siguiente reacción:



Esta reacción se asume que se encuentra en equilibrio, por lo cual se procede a determinar la relación de la densidad de corriente local como función de potencial y de la concentración del ion metálico, la cual solo es una condición de frontera.

$$i = F \sum_j z_j (-D \nabla C_j - z_j u_j F C_j \nabla \phi_j) \quad (E8)$$

Donde  $i$  es la densidad de corriente. Esta ecuación combina lo que es la ecuación de Nernst la cual describe el equilibrio de un ion metálico en solución [5, 43, 49].

Más específicamente las ecuaciones para modelar una celda electroquímica, con un electrodo de referencia, un contraelectrodo y un electrodo de disco como electrodo de trabajo, es decir, una celda típica de tres electrodos, son varias, empezando por la que describe la reacción de electrodeposición la cual es de primer orden, lo que nos lleva a determinar la velocidad de reacción (R19), por lo tanto, puede ser descrita mediante las siguientes ecuaciones [51, 52, 53].

$$r_1 = C_j^S k_1^0 e^{\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right)} \quad (E9)$$

$$r_{-1} = C_j^S k_{-1}^0 e^{\left((1-\alpha)\frac{FE}{RT}\right)} \quad (E10)$$

En estas expresiones,  $C_j^S$  corresponde a la concentración en la superficie de la especie  $j$  en la superficie del electrodo,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga para la reacción de electrodeposición,  $r_1$  y  $r_{-1}$  es la velocidad de reacción,  $k_1^0$  y  $k_{-1}^0$  es la constante de velocidad de reacción y  $E$  es el potencial de electrodo corregida por la caída óhmica.

## **CAPÍTULO 3. OBJETIVOS**

La cantidad de desechos electrónicos a nivel mundial es cada vez mayor debido principalmente a los cambios rápidos de la tecnología y el consumismo que existe en las grandes ciudades. Los metales contenidos en dichos desechos pueden ser obtenidos nuevamente en su estado elemental y poder ser reutilizados, con el fin de disminuir la contaminación y de no agotar los recursos naturales de algunos de los metales presentes en los mismos. Es por ello que en el presente trabajo se plantea un objetivo general en el cual se propone iniciar un estudio fundamental que permita establecer las bases para el posible desarrollo tecnológico de obtención de metales de diversos desechos electrónicos.

### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar los parámetros fisicoquímicos del electrodeposición de plata utilizando un reactor electroquímico de placas paralelas.

### **3.2 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Desarrollar el proceso hidrometalúrgico de los desechos de aparatos electrónicos para extraer la plata utilizando diferentes concentraciones de tiourea y peróxido de hidrógeno, para determinar en qué condiciones se preparará la solución sintética de lixiviación.
- Realizar el depósito electroquímico de plata proveniente de la solución sintética de la sección hidrometalúrgica en el reactor electroquímico a temperatura atmosférica.
- Determinar los parámetros involucrados en los procesos de transferencia de masa a través de un modelado matemático.

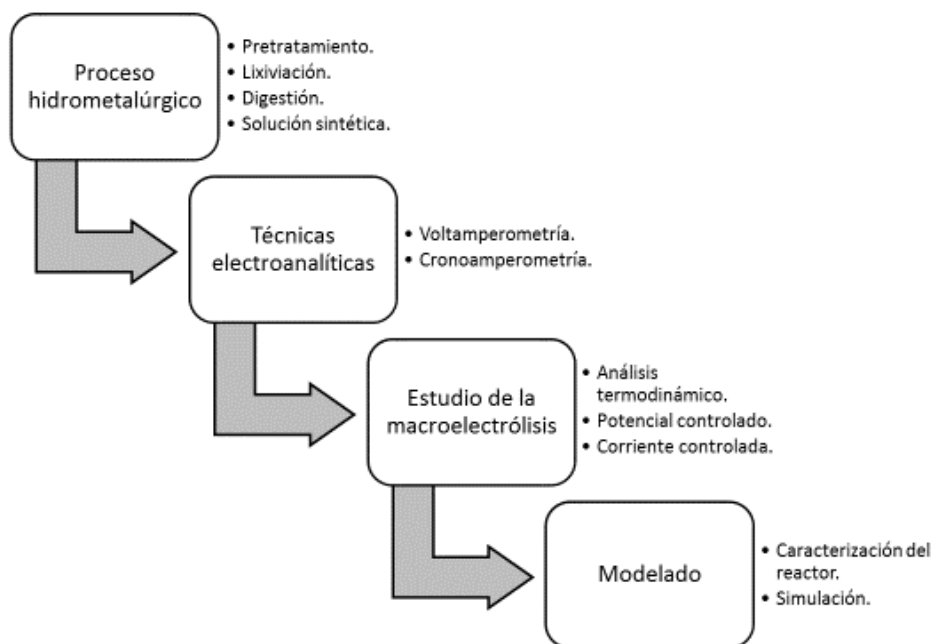
### **3.3 HIPÓTESIS**

La evaluación de los parámetros fisicoquímicos para la electrodeposición de plata, contenida en tarjetas electrónicas de desecho, en reactores electroquímicos puede ser obtenida a partir de la modelación y simulación de las ecuaciones de balance de masa tanto en el compartimiento catódico como en el anódico del reactor electroquímico.



## CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se muestra la metodología experimental realizada en el proyecto. Este estudio está integrado por cuatro secciones, que involucran el proceso hidrometalúrgico, técnicas electroanalíticas en la microelectrólisis, un estudio de la macroelectrólisis y el modelado del reactor a utilizar. A continuación, se muestra un diagrama de bloques que indica el desarrollo del proceso.



**Figura 4.** Desarrollo de la metodología experimental.

## 4.1 PROCESO HIDROMETALÚRGICO

La lixiviación realizada en este estudio fue desarrollada utilizando como materia prima desechos electrónicos provenientes de tarjetas de circuito impreso, utilizadas en teléfonos celulares. Estas tarjetas fueron trituradas a un tamaño promedio de 0.5 cm. Los análisis de concentración de iones metálicos mostrados en esta fase fueron obtenidos mediante el uso de un equipo de Espectroscopia de Absorción Atómica marca VARIAN modelo 220FS. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

Se realizaron distintas lixivitaciones, pretratamientos y digestiones a los residuos sólidos, para diferentes muestras de desechos electrónicos, tal como se menciona en la Tabla 1. Se mantuvieron, las mismas condiciones de temperatura y presión atmosféricas y de solución, y sólo se modificó la concentración de peróxido de hidrógeno, con el objeto de determinar la concentración que permita una mayor extracción de plata, para posteriormente determinar la composición de una solución sintética.

**Tabla 1.** Procesos aplicados a los desechos electrónicos.

#	Pretratamiento	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Lixiviación	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Digestión
P0	No	--	No	--	Si
P1	No	--	Si	0.09 M	Si
P2	1 Pretratamiento	0.05 M	Si	0.09 M	Si
P3	1 Pretratamiento	0.05 M	Si	0.09 M	Si
P4	1 Pretratamiento	0.5 M	Si	0.1 M	Si
P5	2 Pretratamientos	0.5 M	Si	0.1 M	Si
P6	3 Pretratamientos	0.5 M	Si	0.1 M	Si
P7	1 Pretratamiento	0.05 M	Si	0.09 M	Si

Los pretratamientos fueron realizados con base en las condiciones de la Tabla 2, agregando los desechos electrónicos triturados y la solución correspondiente. En todos los experimentos se mantuvo una agitación constante durante aproximadamente 16 horas; al finalizar el tiempo de pretratamiento, la solución se filtró, se lavó con agua desionizada,

y se secó el desecho electrónico, además se tomó muestra de la solución de 1 mL y se aforó a 10 mL con agua desionizada.

**Tabla 2.** Contenido de la solución para los pretratamientos.

Preparación A.	Preparación B.
25 gr de desecho electrónico triturado 1 M de $H_2SO_4$ (Solución de 500 mL)	
0.05 M de $H_2O_2$	0.5 M de $H_2O_2$

Posterior al pretratamiento, los desechos electrónicos se lixiviaron, teniendo como objetivo el solubilizar la plata metálica presente en los desechos, planteándose dos formas de preparar la solución lixivante de tiourea como se puede visualizar en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Composición de la solución lixivante.

Preparación A.	Preparación B.
25 gr de desecho electrónico triturado 0.4 M de Tiourea pH de 1 mediante la adición de $H_2SO_4$ (solución de 250 mL)	
0.09 M de $H_2O_2$	0.1 M de $H_2O_2$

Una vez lista la solución lixivante se mezcló con los desechos electrónicos, se agitó durante 6 horas y se tomó muestra, la primera hora cada 15 min, la segunda hora cada 30 min y desde la tercera hasta la sexta hora se tomó muestra cada hora. La muestra tomada es de 1/10 mL (muestra/agua desionizada).

Para poder realizar la digestión se preparó una solución de 150 mL de 7.95 M de  $HNO_3$  y 6 M de HCl, a la cual se le añadió 1 gramo de desecho electrónico.

Una vez preparada la solución para la digestión el desecho electrónico se puso en contacto, sin agitar, aplicando calor hasta alcanzar la temperatura de 180 °C para llevar a cabo la evaporación de 100 mL de solución. Una vez evaporada la cantidad de 100 mL de la solución, se dejó enfriar, se aforó la solución restante a 100 mL y se tomó muestra de 1/10 mL (muestra/agua desionizada). Se midió cuantitativamente la concentración de metales que permanecieron en los residuos de la lixiviación en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, al igual que las muestras de la lixiviación y se realizó el balance metalúrgico para determinar la cantidad de metales preciosos extraídos.

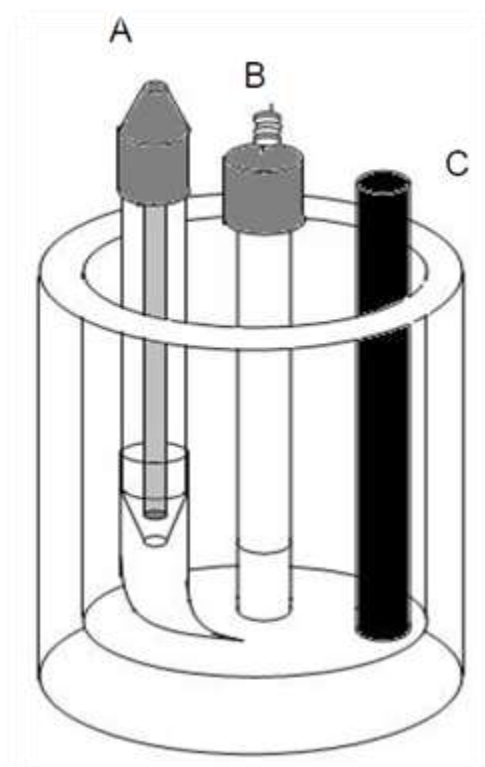
Una vez analizados los resultados de lixiviación se pudo determinar la composición de la solución sintética que se alimentó en la prueba del reactor electroquímico.

Además, se utilizó una solución (prueba 7) preparada de la forma A de las tablas 2 y 3, aplicando pretratamiento, lixiviación y posteriormente se llevó al reactor electroquímico.

## 4.2 TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS

Para poder determinar el intervalo de potencial donde se reduce el ion de plata  $Ag(I)$  se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica a la solución lixivante de desechos electrónicos de la “lixiviación No. P3” de la Tabla 1. Todo se realizó a condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica.

Se utilizaron tres electrodos de trabajo de manera independiente, carbón vítreo y de Acero inoxidable A304, soportado en un electrodo de disco rotatorio, además un electrodo plano de titanio. Como contra electrodo se utilizó una barra de grafito y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl\ sat.$  (Calomel). La Figura 5 muestra un esquema de la celda empleada.



**Figura 5.** Celda característica de tres electrodos, A) Electrodo de referencia en capilar de Luggin, B) Electrodo de trabajo: carbón vítreo, acero inoxidable y titanio, C) Contra Electrodo [13].

Los electrodos de trabajo se pulieron inicialmente con papel abrasivo de 800, 1000, 1200 y 2000 granos por pulgada, posteriormente con paño y alúmina  $0.5\ \mu\text{m}$ ; finalmente se colocó cada electrodo en un baño ultrasónico con el fin de eliminar impurezas de la alúmina empleada. Entre cada voltametría solo se limpió el electrodo con agua desionizada.

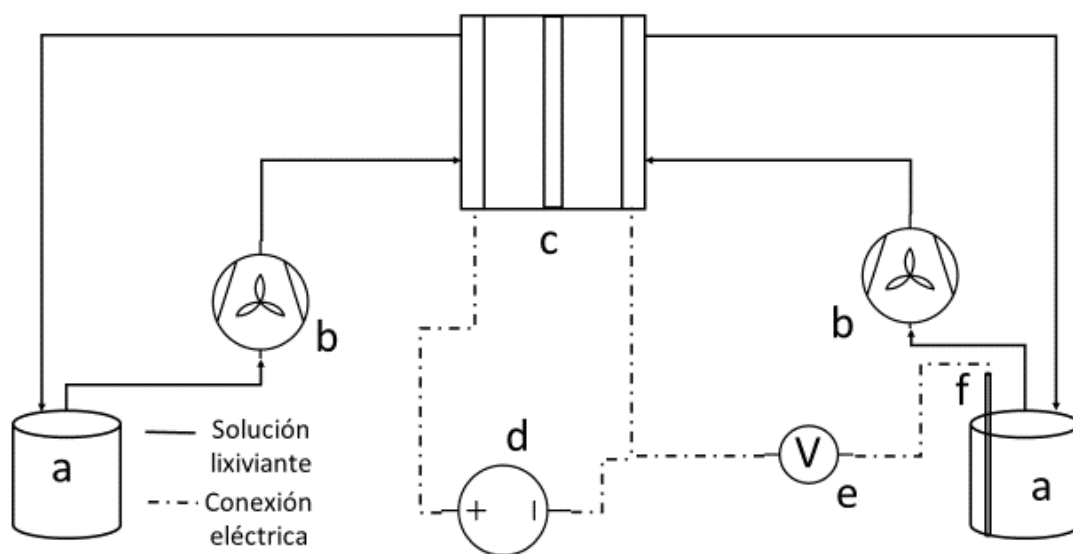
Una vez establecidos los intervalos de potencial en los cuales ocurren los procesos de reducción de plata, se empleó la técnica de cronoamperometría, la cual se realizó con el electrodo de acero inoxidable 304 y titanio solamente, con la misma configuración de celda que la mostrada en la Figura 5. Se realizó una cronoamperometría de doble pulso, para poder visualizar la reducción de plata y la oxidación de la misma. El potencial para la reducción se varió en el intervalo entre  $-0.65$  a  $-0.9\ \text{V vs SCE}$ ; mientras que, para el segundo pulso correspondiente a la oxidación el potencial se estableció en  $0\ \text{V vs SCE}$ , ambos conjuntos de potenciales aplicados en 1 min.

Una vez finalizada cada cronoamperometría, el electrodo de trabajo se pulió con alúmina y se puso en baño ultrasónico nuevamente.

### **4.3 ESTUDIO DE LA MACROELECTRÓLISIS**

En esta etapa del proyecto, se determinó el valor de potencial de reducción de la plata de acuerdo a la termodinámica el cual se desarrolló con el uso del Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms por sus siglas en inglés MEDUSA© [54]. Los datos introducidos para la formación de complejos fueron tomados del Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes publicado por el National Institute of Standards and Technology por sus siglas en inglés NIST [55] y algunos otros provenientes de la literatura (ver Anexo A). Los datos reunidos se completaron con la base de datos del software Hydrochemical logK Database por sus siglas en inglés HYDRA©. El programa MEDUSA genera diagramas bidimensionales de tipo Pourbaix y de distribución de especies, teniendo como parámetros a especificar, la concentración de reactivos, los intervalos de acidez y potencial en los que existe cada una de las especies químicas, de acuerdo a la composición de la solución sintética que se obtuvo en la sección de lixiviación.

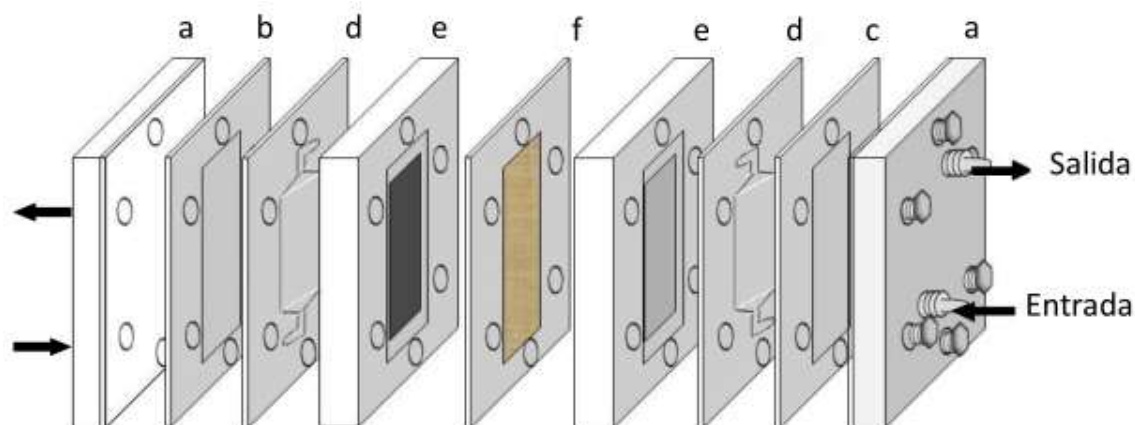
De esta manera, se cuenta con una representación gráfica sobre el comportamiento termodinámico de las soluciones complejas de tiourea, y se dispone de una base sólida para proponer y analizar los sistemas experimentales de macroelectrólisis.



**Figura 6.** Esquema del proceso, (a) tanque de agitación, (b) bomba peristáltica, (c) reactor Electrocell, (d) fuente, (e) multímetro, (f) electrodo de referencia calomel.

Para realizar las pruebas de la macroelectrólisis se prepararon soluciones sintéticas, con la composición obtenida en la sección de lixiviación, y se adecuó de acuerdo a los requerimientos de la prueba.

Las pruebas de la macroelectrólisis se llevaron a cabo en un reactor electroquímico tipo filtro prensa, como se muestra en la Figura 6. El compartimiento anódico está conformado por un electrodo de cobre; mientras que el compartimiento catódico por un electrodo de titanio o de acero inoxidable 304 según sea el caso, todos los electrodos de grado comercial. Los compartimientos anódico y catódico fueron separados por una membrana aniónica marca AIONAC 7500 solo para el análisis a potencial controlado, para el estudio a corriente controlada se usaron las dos configuraciones de reactor con y sin membrana aniónica. Las soluciones sintéticas se alimentaron al reactor a través de una bomba peristáltica equipada con dos cabezales (Figura 7). Se utilizó como electrodo de referencia el  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl sat.$  (calomel).



**Figura 7.** Reactor electroquímico tipo filtro prensa Electrocell; (a) tapas de acero inoxidable, (b) cátodo, (c) ánodo, (d) juntas de teflón, (e) canales de flujo internos, (f) membrana aniónica cuando aplica [23].

Las pruebas de electrolisis a corriente controlada, se realizaron con una solución sintética de 500 mL cuando la configuración del reactor es sin membrana aniónica, también se prepararon dos soluciones sintéticas de 500 mL para la configuración del reactor con membrana aniónica. Las soluciones se hicieron pasar una por compartimiento anódico y otra por compartimiento catódico. Se fijó la corriente para asegurar el potencial inicial. Todas las pruebas de esta sección se realizaron a un flujo de 1.5 L/min y a un potencial inicial de -0.7 V vs SCE, variando la configuración del reactor en cuanto al material del cátodo y la membrana.

Para las pruebas a potencial controlado de la solución real y de solución sintética a diferentes flujos, se preparó una solución sintética y se utilizó una solución real (proveniente de la lixiviación de los desechos electrónicos) de 500 mL. Las soluciones se hicieron pasar una por compartimiento anódico y otra por compartimiento catódico, se fijó un potencial de -0.7 V vs SCE de cátodo. Los flujos a los que se realizaron las pruebas fueron de 0.75, 1, 1.5 y 7 L/min con el objetivo de presenciar los regímenes de flujo laminar y turbulento.

Para el estudio sin membrana aniónica, se monitoreó el estudio tomando muestra en el contenedor de la solución, y en el caso del estudio con membrana aniónica se monitorea tomando muestras tanto en el contenedor de la solución del compartimiento



anódico y catódico, en intervalos de tiempo de 5 min los primeros 30 minutos, cada 10 min la segunda media hora, y las próximas dos horas cada 15 minutos. Para determinar la concentración de cada especie metálica, se empleó Espectrometría de Absorción Atómica en un equipo Varian SpectrAA 220FS. Es importante mencionar que, mediante esta técnica de cuantificación, solo es posible determinar la cantidad total del ion metálico en solución, con un límite de detección que varía desde 1 ppm hasta 4000 ppm.

#### **4.4 MODELADO**

En este apartado se realizó el modelado de los resultados experimentales del reactor electroquímico, el planteamiento consistió en suponer una caja con entrada y salida acoplada a un modelo electroquímico de tres dimensiones. Las ecuaciones que modelan la velocidad de flujo en la caja, fueron propuestas a partir del modelo de flujo turbulento  $\kappa$ - $\epsilon$  con Reynolds bajo, que es el que obedece al comportamiento fenomenológico de los experimentos propuestos. Para la sección electroquímica, se utilizó el módulo de electroquímica con el caso de estudio de distribución de corriente secundaria. Las simulaciones realizadas se comparan con valores experimentales como la velocidad de flujo, la presión en el sistema y la distribución de corriente en las placas paralelas. La simulación se lleva a cabo en el Multiphysics Modeling Software COMSOL© 4.3<sup>a</sup> [56].

## **CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las cuatro secciones de la metodología experimental del proyecto. En la primera sección se describe el comportamiento del proceso hidrometalúrgico, el cual consiste en disolver los metales de interés por diferentes técnicas y dejarlos en solución en forma de iones o bien como complejos. En la segunda sección se describen los resultados obtenidos mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, los cuales permitieron establecer el potencial de reducción de plata en una solución lixivante. En la tercera sección se muestra los resultados obtenidos al utilizar el reactor electroquímico Electrocell, el cual se trabajó a corriente controlada y a potencial controlado. En la cuarta sección se describe los resultados obtenidos del modelado de la microelectrólisis.

### **5.1 PROCESO HIDROMETALÚRGICO**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de los pretratamientos y las lixiviaciones de los desechos electrónicos.

Los desechos electrónicos utilizados contienen la siguiente composición, tomando en cuenta solo los metales analizados por absorción atómica de una muestra de 1 grs de desechos electrónicos triturados; 0.03 %w de Ag, 99.79 %w de Cu, 0.01 %w de Au y 0.17 %w de Fe (otros metales pueden estar presentes, pero no fueron cuantificados en este análisis), estos resultados fueron obtenidos de la digestión de la prueba P0 (Tabla 1) la cual se realizó preparando una solución de 150 mL de 7.95 M de  $HNO_3$  y 6 M de HCl.

### 5.1.1 PRETRATAMIENTO

Inicialmente, se realizó un pretratamiento a los desechos electrónicos con el fin de solubilizar el cobre y hierro de los mismos y dejar expuesto a los otros metales. Para llevar a cabo el pretratamiento, los desechos electrónicos fueron triturados y puestos en contacto con una solución similar mostrada en la Tabla 2 (ver capítulo 4).

En la Tabla 4, se muestra la concentración máxima alcanzada por cada ion metálico analizado, en función al número de pretratamientos al que fue sometido el sólido. Los experimentos P2 y P3 son pretratamientos realizados con la solución “preparación A de la Tabla 2” la cual fue a 1 M de  $H_2SO_4$  y 0.05 M de peróxido de hidrógeno. Los experimentos P4-P6 son pretratamientos realizados mediante la “preparación B de la Tabla 2”, con 1 M de  $H_2SO_4$  y 0.5 M  $H_2O_2$ , en todos los casos. Al experimento P4 se le aplicó un solo pretratamiento, al P5 se le aplicaron dos pretratamientos consecutivos al mismo lote de desechos electrónicos y para el experimento P6 se le aplicaron 3 pretratamientos consecutivos, a un mismo lote de desecho electrónico, en los tres casos empleando una solución fresca en cada pretratamiento aplicado. Esto se realizó con el fin de mejorar la extracción de plata en la lixiviación.

**Tabla 4.** Porcentaje de extracción de metales en el pretratamiento, variando la concentración de peróxido de hidrógeno.

#	% Ag	% Cu	% Au	% Fe	[ $H_2O_2$ ]
P1	--	--	--	--	--
P2	0.0	2.4	3.5	21.8	0.05 M

<i>P3</i>	0.0	2.4	3.5	21.8	0.05 M
<i>P4</i>	2.3	37.6	3.0	18.1	0.5 M
<i>P5</i>	3.5	59.2	4.3	19.4	0.5 M
<i>P6</i>	7.7	74.6	6.8	19.6	0.5 M

En la tabla 4 se observa en los experimentos P1 a P3 prácticamente no hay cambio en la concentración de plata en la solución del pretratamiento, es decir que, la concentración de peróxido de hidrógeno presente no beneficia la extracción de plata esa concentración de 0.05 M. Sin embargo, a partir de los experimentos P4 a P6 se nota una diferencia en la cantidad de plata extraída durante los pretratamientos, esto indica que entre más pretratamientos se les apliquen a los desechos electrónicos menos plata va a estar disponible para el proceso de lixiviación, además, de demostrar que la cantidad del agente oxidante es importante. Respecto al oro, el comportamiento de éste es contrario al de la plata, es notable una mayor cantidad de oro, pero a mayor número de pretratamientos aplicados su extracción es mayor.

En el caso de cobre (Tabla 4), en los pretratamientos P2 y P3 indican una igualdad en la concentración de este ion, solubilizado durante el pretratamiento, un hecho importante que hay que tomar en cuenta es la heterogeneidad de los desechos electrónicos, que pueden hacer variar la cantidad de metales presentes en las muestras, aun cuando se trató en la medida de lo posible de tener partículas similares. En los resultados de los pretratamientos P4-P6 se observa la misma tendencia que en la plata, la cual está limitada por la cantidad de cobre disponible. Este comportamiento del cobre podría evitar la salida de plata durante el proceso de lixiviación y estar en competencia con la misma, debido al consumo de reactivos en la solución lixivante.

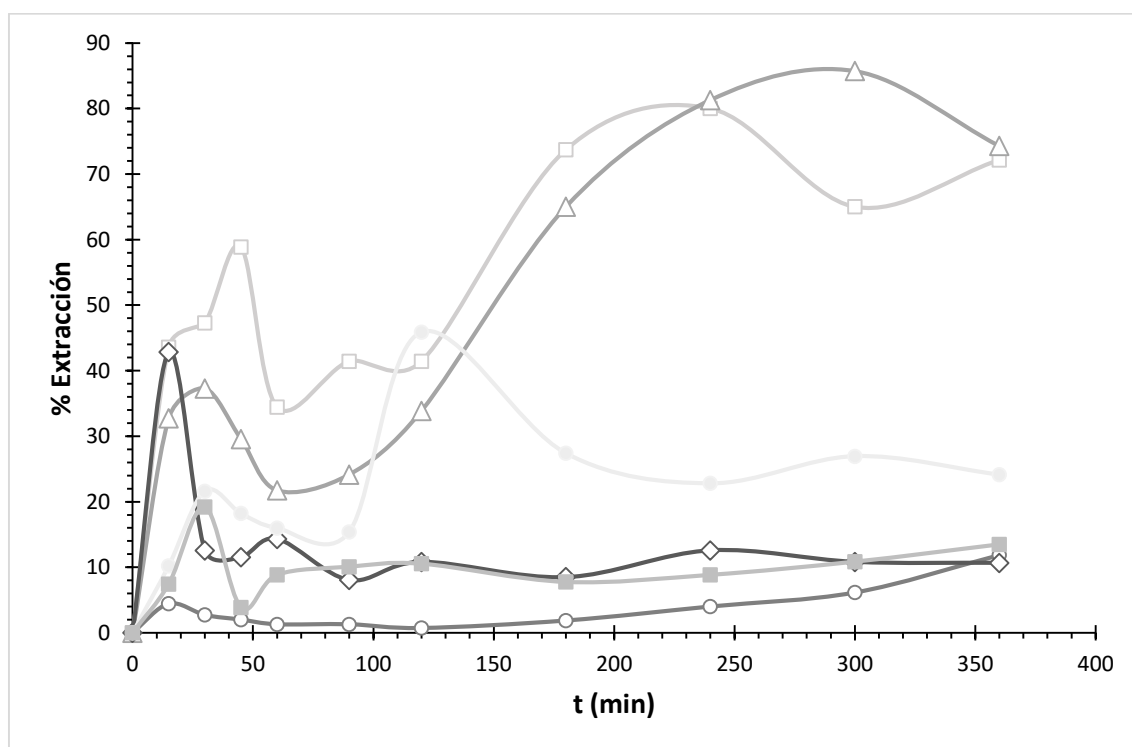
La Tabla 4, contiene los resultados del comportamiento para el hierro durante los pretratamientos, donde se observa, una tendencia hiperbólica debido, probablemente, a la cantidad de pretratamientos aplicados a los desechos electrónicos, lo que indica que los números de pretratamientos aplicados es importante por lo menos para este metal.

### 5.1.2 LIXIVIACIÓN

Una vez estudiadas las muestras de desechos electrónicos con los tipos de tratamientos utilizados, se llevaron a cabo las lixiviaciones correspondientes de la Tabla 3 (ver Capítulo 4), la mayoría de los residuos electrónicos utilizados se les aplicó pretratamiento.

En la Figura 8, se presentan las distintas lixiviaciones realizadas con los desechos electrónicos, los experimentos marcados como P1, P2 y P3, son lixiviaciones realizadas con la solución marcada como “preparación A de la Tabla 3 (0.4 M de Tiourea, pH 1, 25 gr de desechos electrónicos y 0.09 M de  $H_2O_2$ )”. Las demás lixiviaciones P4 a P6 fueron realizadas mediante la “preparación B de la Tabla 3 (0.4 M de Tiourea, pH 1, 25 gr de desechos electrónicos y 0.1 M de  $H_2O_2$ )” en todos los casos.

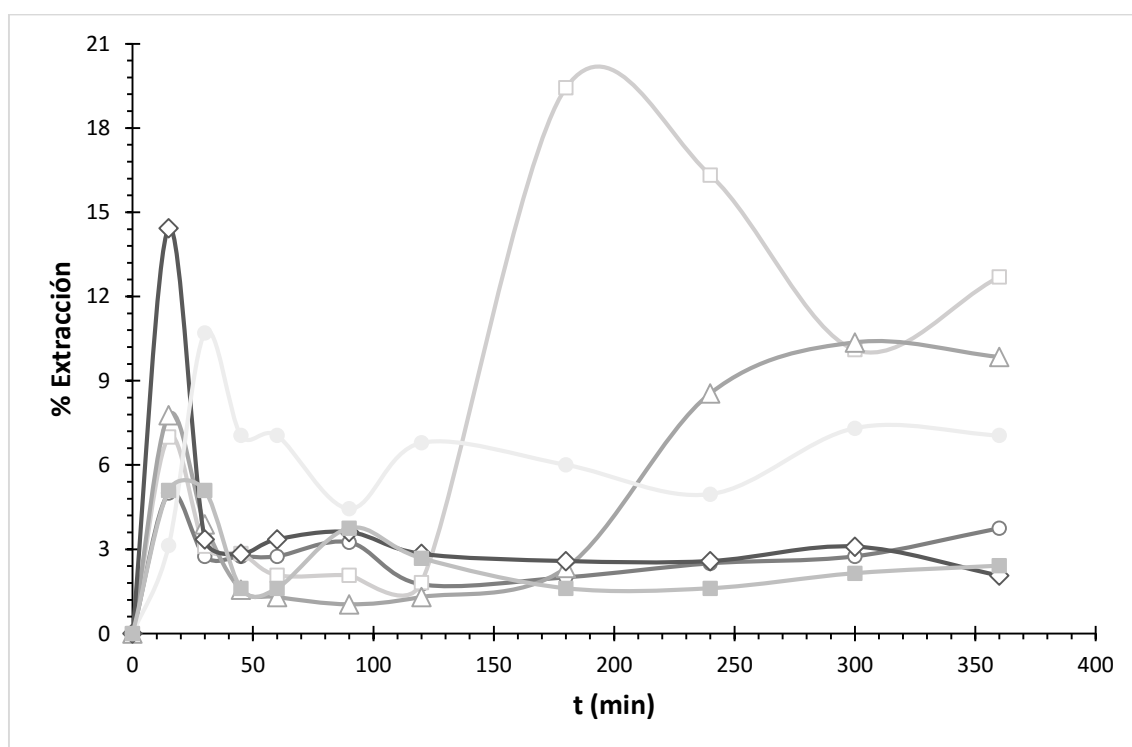
Las lixiviaciones P2 a la P6, son soluciones de desechos electrónicos pretratados (Tabla 1), la lixiviación P1 es la única a la cual los desechos electrónicos lixiviados no poseen pretratamiento.



**Figura 8.** Porcentaje de extracción de plata en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, variando concentración de peróxido; —○— P1 (sin pretratamiento), —□— P2 y —△— P3 (con un pretratamiento) se les adicionó 0.09 M de peróxido de hidrógeno; —◇— P4 (con un pretratamiento),

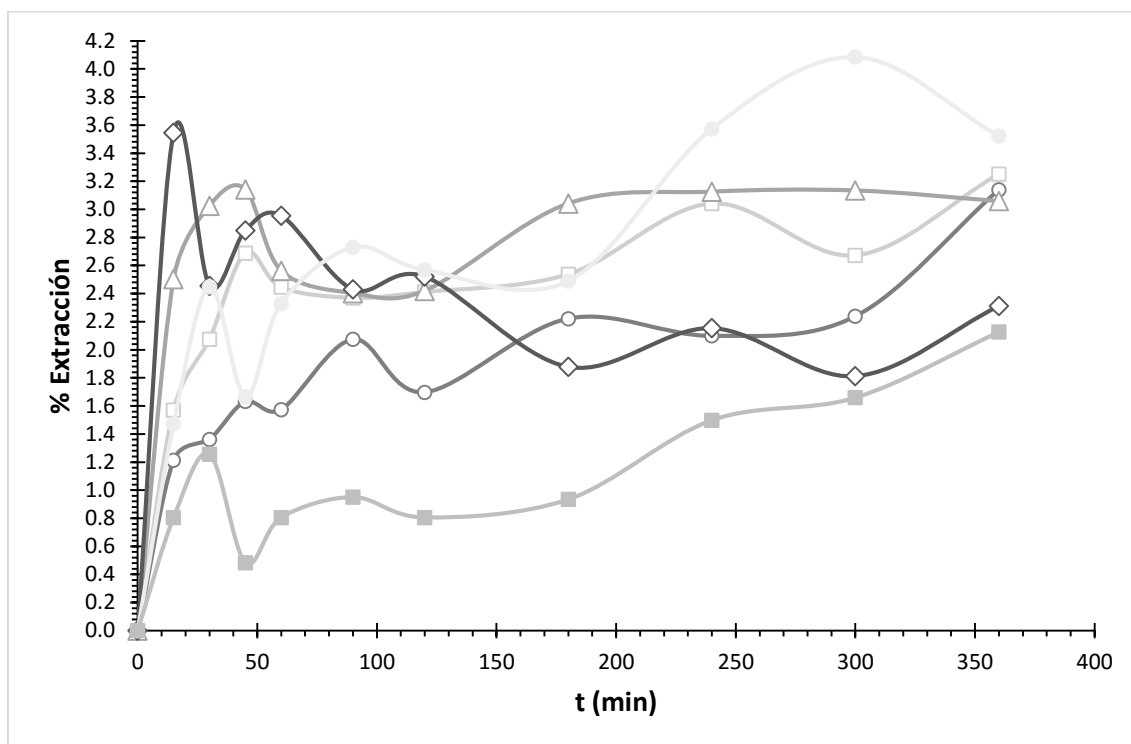
—●— P5 (con dos pretratamientos consecutivos) y —■— P6 (con tres pretratamientos consecutivos) se les adicionó 0.1 M de peróxido de hidrógeno.

La lixiviación P1, es una lixiviación realizada con desechos electrónicos no pretratados, por lo cual se visualiza la baja cantidad de plata extraída debido a la presencia de otros iones metálicos en la solución que compiten con la plata para consumir tiourea, como por ejemplo el cobre que se encuentra en grandes cantidades con respecto a la plata. Sin embargo, las lixiviaciones marcadas P2 y P3, se observa una buena recuperación de plata después de observar una redisolución del metal. Estas lixiviaciones fueron desarrolladas con el pretratamiento de la preparación A (1 M de  $H_2SO_4$  y 0.05 M de  $H_2O_2$ , ver Tabla 2), lo cual permitió una mejor extracción de plata, alrededor de 50 ppm representando alrededor del 75%, siendo así la mejor forma de preparación de la solución lixivante en cuanto a la extracción de metal.



**Figura 9.** Porcentaje de extracción de oro en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, variando concentración de peróxido; —○— P1 (sin pretratamiento), —□— P2 y —△— P3 (con un pretratamiento) se les adicionó 0.09 M de peróxido de hidrógeno; —◇— P4 (con un pretratamiento),

—●— P5 (con dos pretratamientos consecutivos) y —■— P6 (con tres pretratamientos consecutivos) se les adicionó 0.1 M de peróxido de hidrógeno.

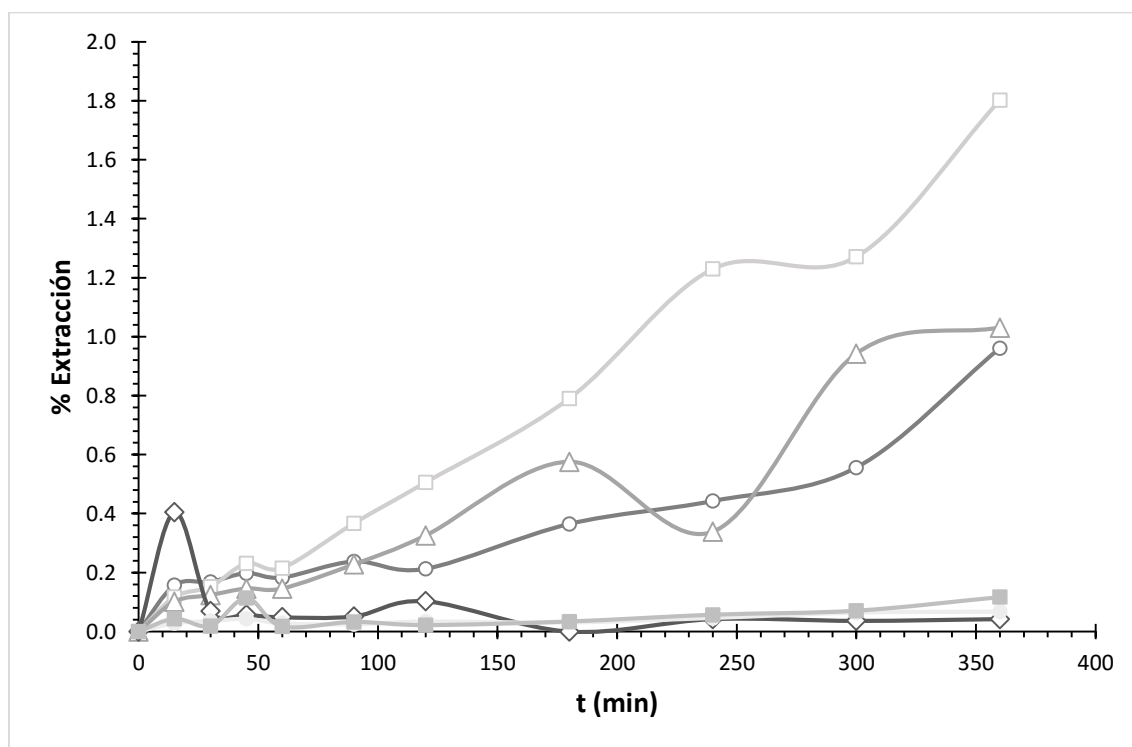


**Figura 10.** Porcentaje de extracción de cobre en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, variando concentración de peróxido; —○— P1 (sin pretratamiento), —□— P2 y —△— P3 (con un pretratamiento) se les adicionó 0.09 M de peróxido de hidrógeno; —◇— P4 (con un pretratamiento), —●— P5 (con dos pretratamientos consecutivos) y —■— P6 (con tres pretratamientos consecutivos) se les adicionó 0.1 M de peróxido de hidrógeno.

Respecto al oro (Figura 9) desde los pretratamientos se muestra extracciones bajas. En el caso de la preparación A (P1 a P3), la extracción de oro es mayor que en los casos de preparación de la solución tipo B (P4 a P5) debido a la poca disponibilidad de oro por los pretratamientos.

En el caso del cobre, la lixiviación P1 a P3, tienen prácticamente la misma cantidad de cobre extraído al final de las 6 horas, la cual es alrededor de 900 ppm que representa aproximadamente el 3%. Pero en el caso de las lixiviaciones con la preparación B (0.4 M de tiourea, pH 1, 0.1 M de peróxido de hidrógeno, ver Tabla 3) se observa un comportamiento en el cual se eleva la cantidad de cobre extraído en la gráfica, pero aun así se observa que la extracción de cobre es baja al inicio debido a los pretratamientos

consecutivos. Para el caso del hierro, Figura 11, presenta el mismo comportamiento que el observado en la lixiviación de cobre. Por otro lado se sabe que la química de la tiourea es afectada por la presencia de peróxido de hidrógeno, el cual es el agente oxidante, realizando una oxidación a la tiourea, generando el DSFA (disulfuro de formamidina, reacción R5), lo cual lleva al consumo excesivo de tiourea; es decir, que entre mayor sea la concentración del agente oxidante mayor es la concentración del DSFA, por lo que es importante mantener un equilibrio entre las concentraciones de ambas especies de DSFA y la tiourea, haciendo que la concentración de DSFA siempre sea menor a la de TU, lo cual se observa en los tratamientos P1-P3, donde el equilibrio se estableció en la composición de la solución A de acuerdo a la Tabla 3 (0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno), observándose la mejor recuperación de iones metálicos.



**Figura 11.** Porcentaje de extracción de hierro en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, variando concentración de peróxido; —○— P1 (sin pretratamiento), —□— P2 y —△— P3 (con un pretratamiento) se les adicionó 0.09 M de peróxido de hidrógeno; —◇— P4 (con un pretratamiento), —●— P5 (con dos pretratamientos consecutivos) y —■— P6 (con tres pretratamientos consecutivos) se les adicionó 0.1 M de peróxido de hidrógeno.



Una vez definido el comportamiento de los desechos electrónicos en las lixiviaciones, se estableció la composición de la solución sintética empleada en el estudio de la macroelectrólisis. Se determinó que la solución lixivante compuesta por 0.4 M de tiourea, pH 1 con  $H_2SO_4$  y 0.09 M de  $H_2O_2$  es la mejor forma de extraer la plata y el cobre, siempre y cuando solo se haga un solo pretratamiento con una solución compuesta por 1 M de  $H_2SO_4$  y 0.05 M de  $H_2O_2$ . La composición detallada de la solución sintética se muestra en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Composición de la solución sintética.

Preparación de solución sintética.
0.4 M de Tiourea
pH de 1 mediante la adición de $H_2SO_4$
50 ppm de Ag
900 ppm de Cu

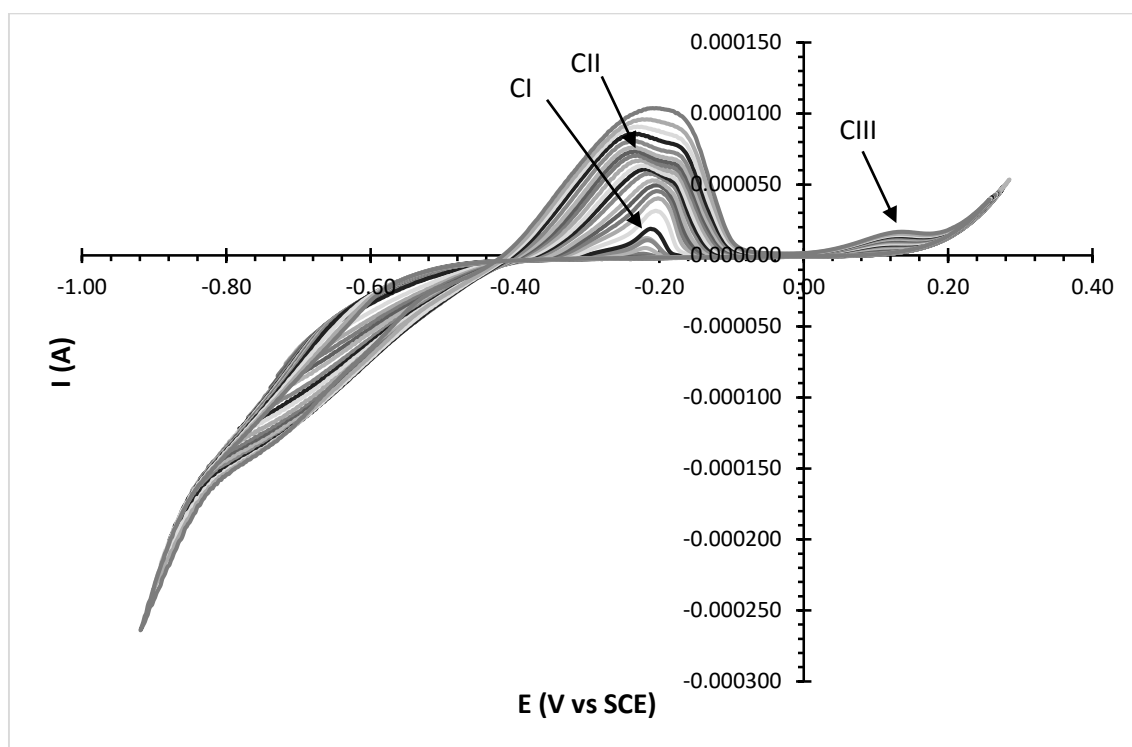
## 5.2 ELECTRODEPOSICIÓN

### 5.2.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

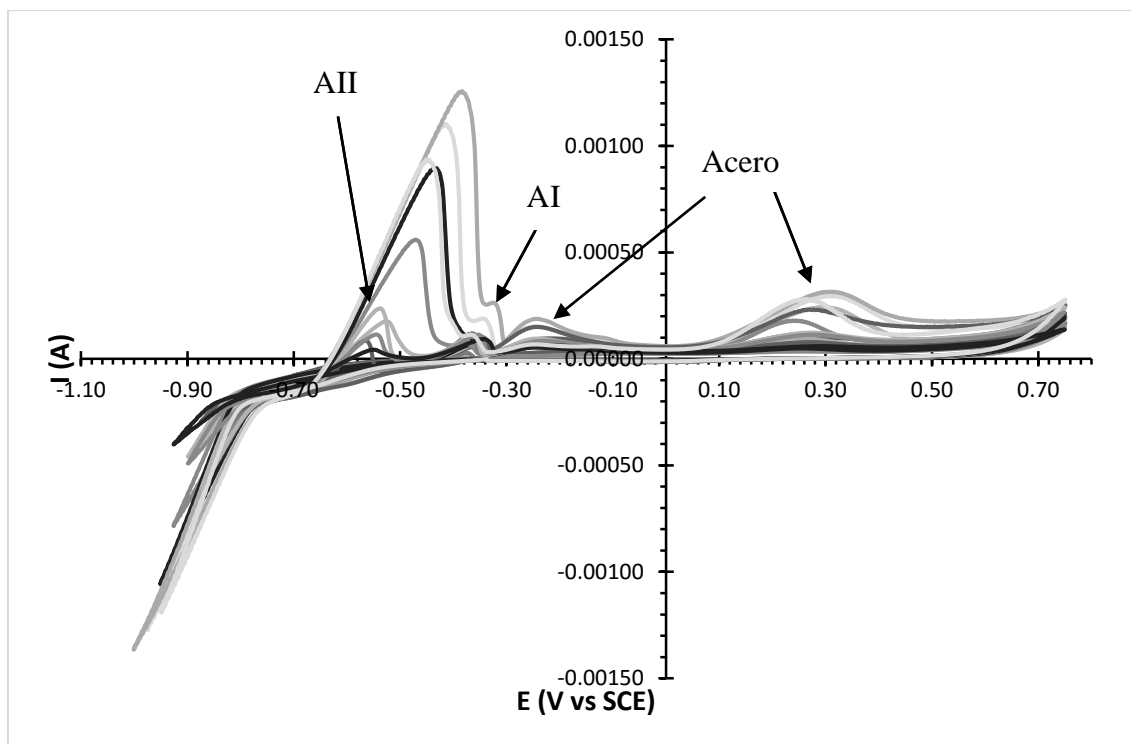
En una transformación electroquímica, las especies electroactivas que se encuentran en solución, son transformadas en la interfaz sólido-líquido sobre la superficie del conductor electrónico. Este conductor actúa como un sustrato electrocatalítico, el cual puede favorecer ciertas reacciones, e inhibir otras, razón por la que es de suma importancia seleccionar el sustrato adecuado, de acuerdo a la reacción que se requiera favorecer. Por otro lado, se debe tener en cuenta la estabilidad química del material en las condiciones de la solución, así como la resistencia mecánica y finalmente su disponibilidad y precio en el mercado, los cuales son factores decisivos en la implementación de un proceso a nivel industrial [29].

En la Figura 12 se muestra el comportamiento electroquímico a través de un voltamperograma cíclico utilizando un electrodo de carbón vítreo, en el cual se hace un

barrido en dirección catódica y; posteriormente, una inversión en la zona anódica a una solución lixivante real del experimento P3. En la figura se puede notar la reducción del par de plata  $\text{Ag(I)-Ag(0)}$  en potenciales de inversión de  $-0.650 \text{ V vs SCE}$  y el pico de oxidación de plata (CI) se observa en el intervalo de potencial entre  $-0.23$  a  $-0.18 \text{ V}$ . En potenciales de inversión de  $-0.750 \text{ V vs SCE}$  el cual se asocia a la reducción de cobre y el pico de oxidación de cobre (CII) se observa en el intervalo de potencial entre  $-0.3$  a  $-0.23 \text{ V}$ . Todos los voltamperogramas mostrados poseen un OCP promedio de  $-0.074 \text{ V vs SCE}$ . Por otro lado, entre  $0$  y  $0.2 \text{ V}$  se observa otro pico de oxidación (CIII) el cual puede ser asociado a la oxidación de tiourea y otros compuestos que se encuentren en la solución real de lixiviación [57, 58].



**Figura 12.** Voltamperograma cíclico típico de la solución lixivante proveniente del experimento P3, con electrodo de carbón vítreo, a  $25 \text{ mV/s}$ ,  $1000 \text{ rpm}$ .

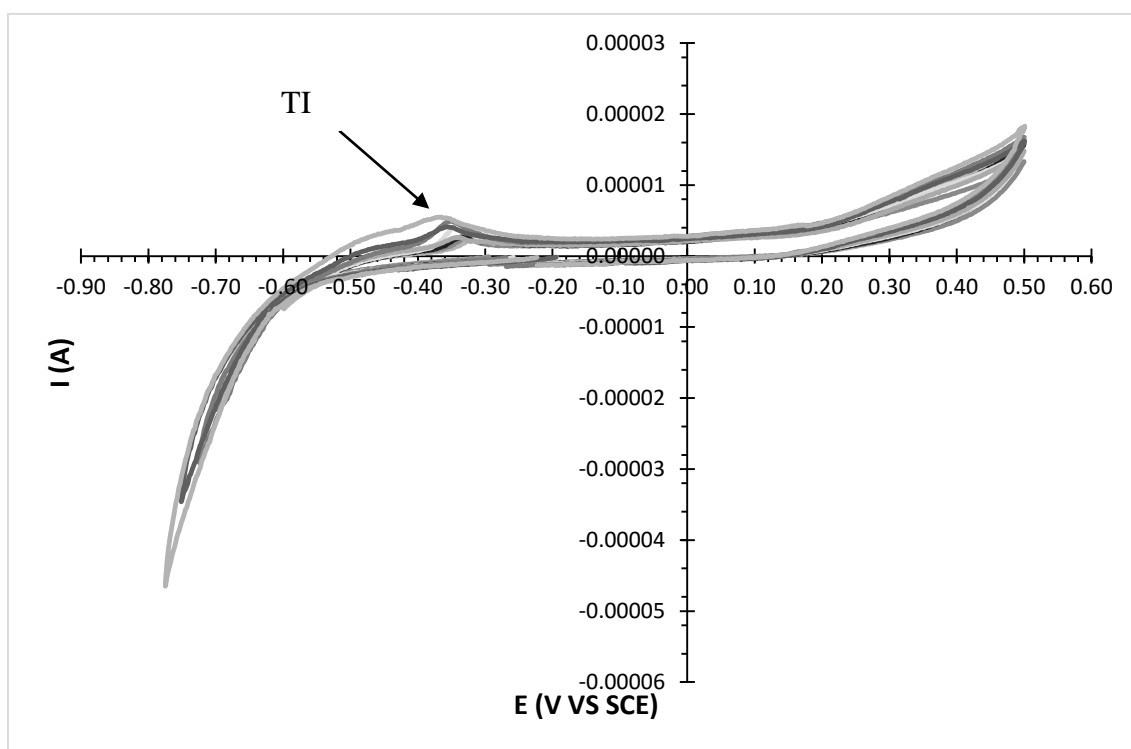


**Figura 13.** Voltamperograma cíclico típico de la solución lixivante proveniente del experimento P3, con electrodo de acero inoxidable 304, 25 mV/s, 1000 rpm.

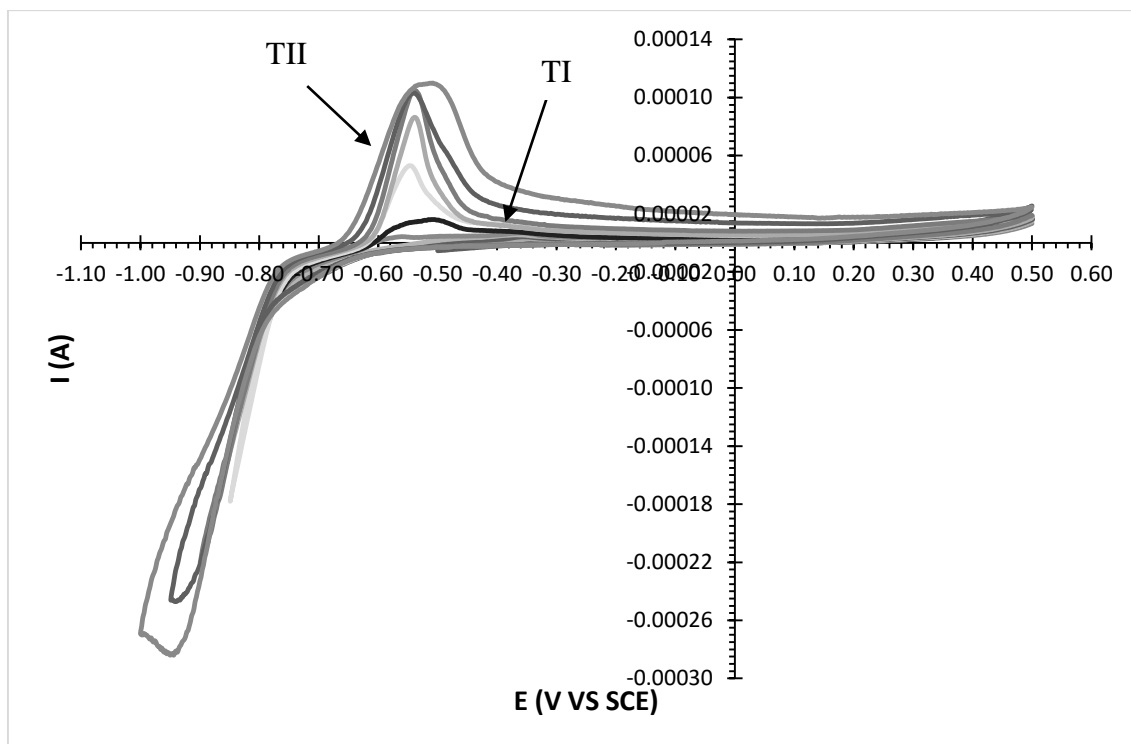
Para poder determinar el mejor material del electrodo de cátodo es necesario probar con más de un material de cátodo por lo cual se prueba lo siguiente. En los voltamperogramas de una solución lixivante real de desechos electrónicos (solución proveniente de la lixiviación P3) con electrodo de acero inoxidable, en dirección catódica, se muestran los picos característicos de oxidación para la plata (AI) de -0.4 a -0.3 V y de cobre (AII) de -0.65 a -0.4 V (Figura 13). En este caso en particular se muestran dos picos más los cuales son provenientes de la oxidación del electrodo de acero inoxidable de -0.3 a 0.5 V, mismos que no interfieren en la visualización de los picos de plata AI y AII tal como se observa en la Figura 13. El acero inoxidable se encuentra recubierto por una capa de óxido de cromo, el cual protege la superficie del acero así evitando la oxidación, por lo cual al aplicar el potencial lo primero que sucede es la disolución del cromo con lo que deja desprotegido al acero. Posteriormente al hacer el barrido en potenciales positivos, se observa la oxidación de las especies de cromo contenidas en el acero.

Por otro lado, la escasa reproducibilidad que se presenta en los voltamperogramas del acero inoxidable, es debido a que la superficie de este electrodo cambia constantemente, además de que la tiourea se absorbe en el acero y puede incluso complejar al hierro presente en el acero.

Al llevar a cabo los voltamperogramas de una solución lixivante real de desechos electrónicos (solución lixivante del experimento P3), pero esta vez sobre un electrodo de titanio, en dirección catódica, se muestran los picos característicos de la plata (TI) de -0.3 a -0.4 V (Figura 14) y de cobre (TII) de -0.45 a -0.7 V (Figura 15). Mostrando un OCP promedio de -0.3 V, en el caso de la reducción del par de  $\text{Ag(I)-Ag(0)}$  se muestra en potenciales de inversión de -0.6 a -0.75 V, para el caso de la reducción del cobre se muestra en potenciales de inversión de -0.8 a -1.0 V.



**Figura 14.** Voltamperograma cíclico típico de la solución lixivante proveniente del experimento P3, con electrodo de titanio para potenciales de reducción de plata, 25 mV/s.

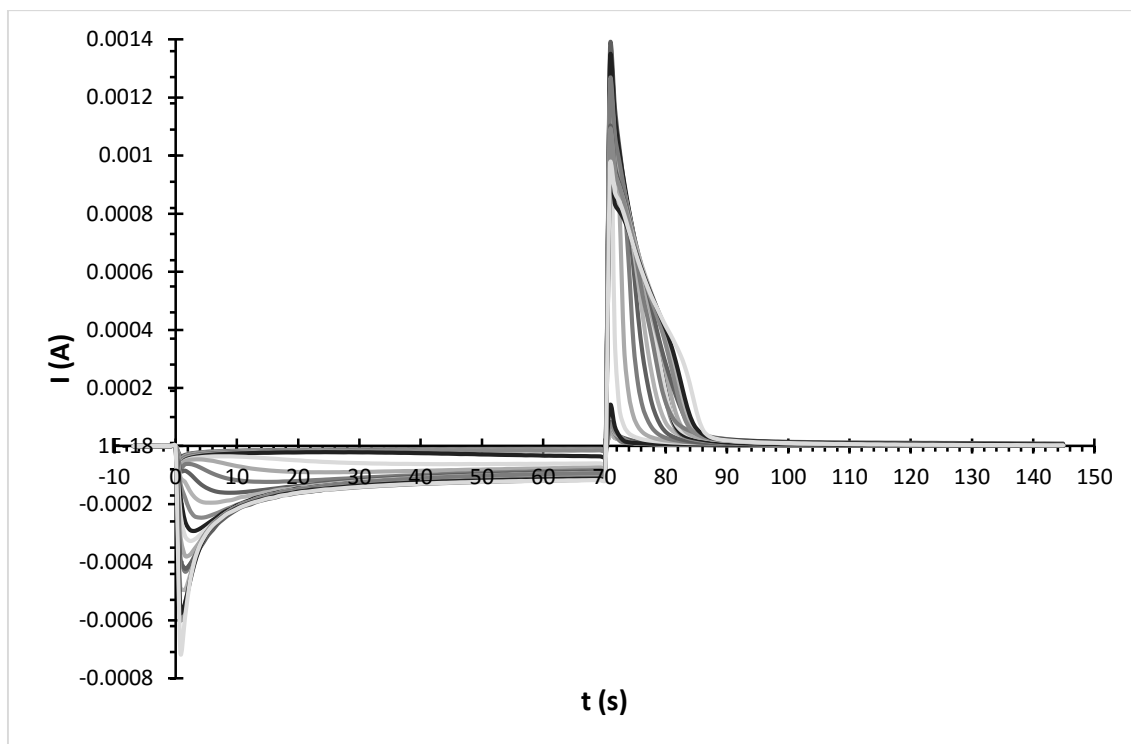


**Figura 15.** Voltamperograma cíclico típico de la solución lixivante proveniente del experimento P3, con electrodo de titanio para potenciales de reducción de cobre, 25 mV/s.

### 5.2.1 CRONOAMPEROMETRÍA

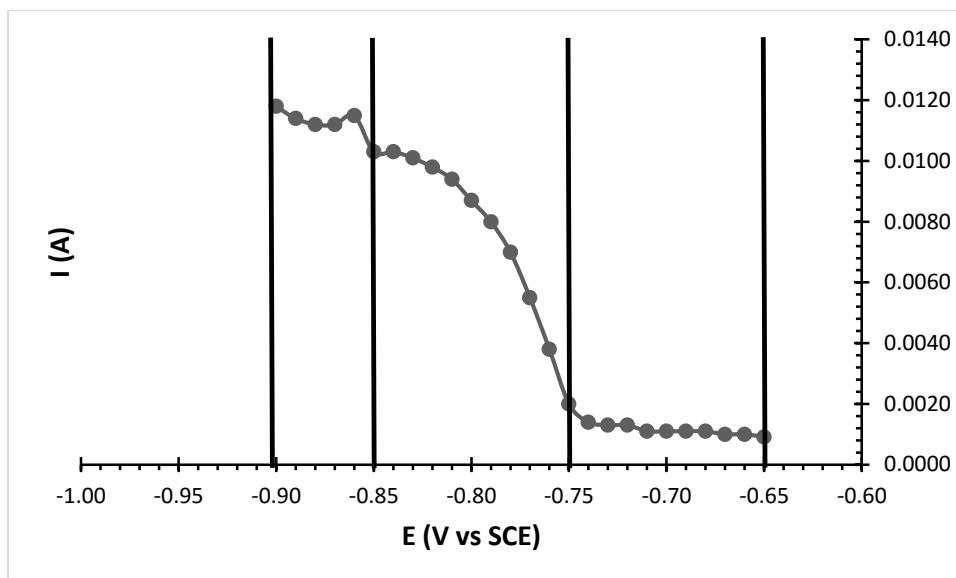
En esta sección se muestran los cronoamperogramas realizados a una solución lixivante real del experimento P3.

En la Figura 16 en la región de reducción se puede visualizar el depósito de plata a potenciales de -0.65 a -0.7, además se observa que entre más negativo el potencial aplicado hay un incremento en el pico asociado a los depósitos, pero sin poder definir de que ion metálico en particular se trata, por lo cual se determinó el área bajo la curva en cada pulso negativo de las cronoamperometrías, para poder visualizar que procesos se llevan a cabo al aplicar cada potencial.

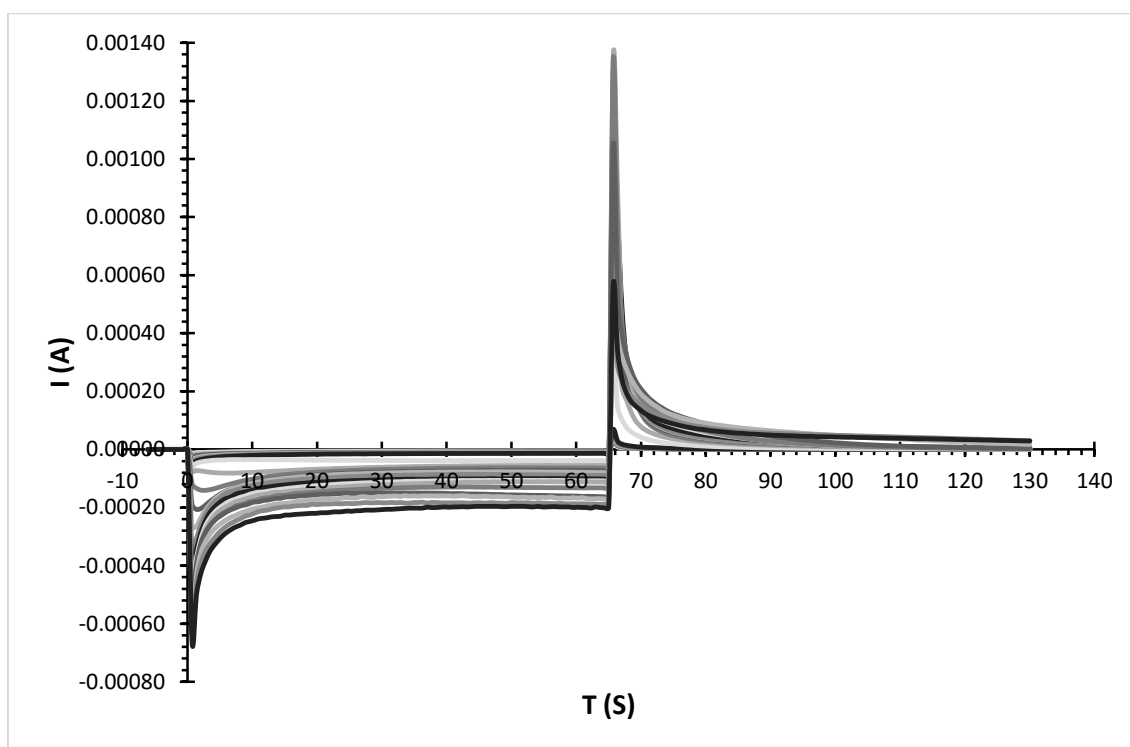


**Figura 16.** Cronoamperometría de doble salto de potencial típico de la solución lixiviante proveniente del experimento P3, con electrodo de acero inoxidable 304, -0.65 a -0.9 V vs SCE.

En la Figura 17 se observan la relación de carga vs potencial aplicado, en la que aparentemente se presentan tres procesos diferentes. El primero que tiene una tendencia casi lineal es el proceso donde presumiblemente se lleva a cabo el electrodeposición de plata en potenciales de -0.65 a -0.75 V, el cual corrobora la reducción de plata en los voltamperogramas con el electrodo de acero [59]. El segundo proceso, observado entre -0.75 a -0.85 V probablemente esté relacionado con un codepósito de plata y cobre, e incluso puede llevarse a cabo el paso de Cu(II) a Cu(I). El tercer proceso es debido a la electrodeposición masivo de cobre en potenciales de -0.85 a -0.9 V.



**Figura 17.** Área bajo la curva del cronoamperograma con electrodo de acero inoxidable 304.

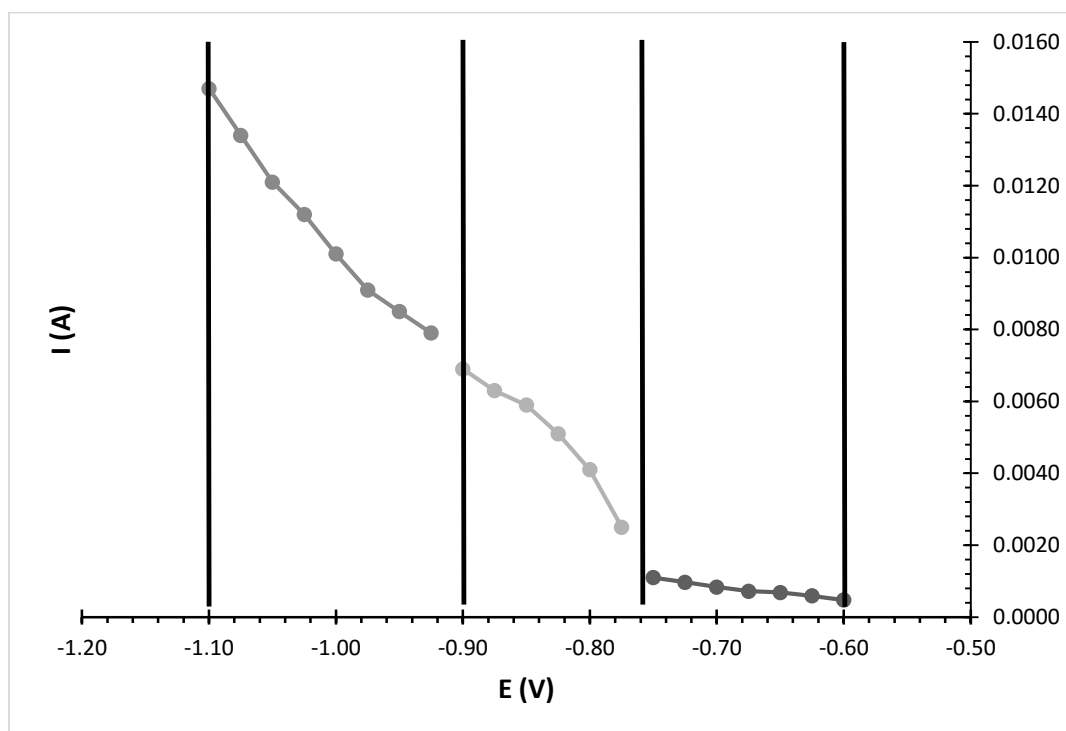


**Figura 18.** Cronoamperometría de doble salto de potencial típico de la solución lixiviante proveniente del experimento P3, con electrodo de titanio, -0.65 a -0.9 V vs SCE.

En el cronoamperograma que corresponde al electrodo de titanio (Figura 18) se muestra el depósito de plata a potenciales de -0.6 a -0.75 V, además el pico asociado a

los depósitos metálicos se tiene un incremento en tamaño debido a la aplicación de potenciales cada vez más negativos. Para completar el análisis de los cronoamperogramas se determinó el área bajo la curva.

En la Figura 19 se muestra el área bajo la curva de los cronoamperogramas para el electrodo de titanio donde se muestra una primera tendencia prácticamente lineal la cual nos habla de que en ese intervalo de potencial de -0.6 a -0.75 V, se lleva a cabo probablemente el electrodeposición de plata. El segundo proceso presente es probablemente el codepósito de cobre y plata en potenciales de -0.775 a -0.9 V, el tercer proceso mostrado es correspondiente al depósito metálico de cobre en potenciales de -0.925 a -1.1 V.



**Figura 19.** Área bajo la curva del cronoamperograma con electrodo de titanio.

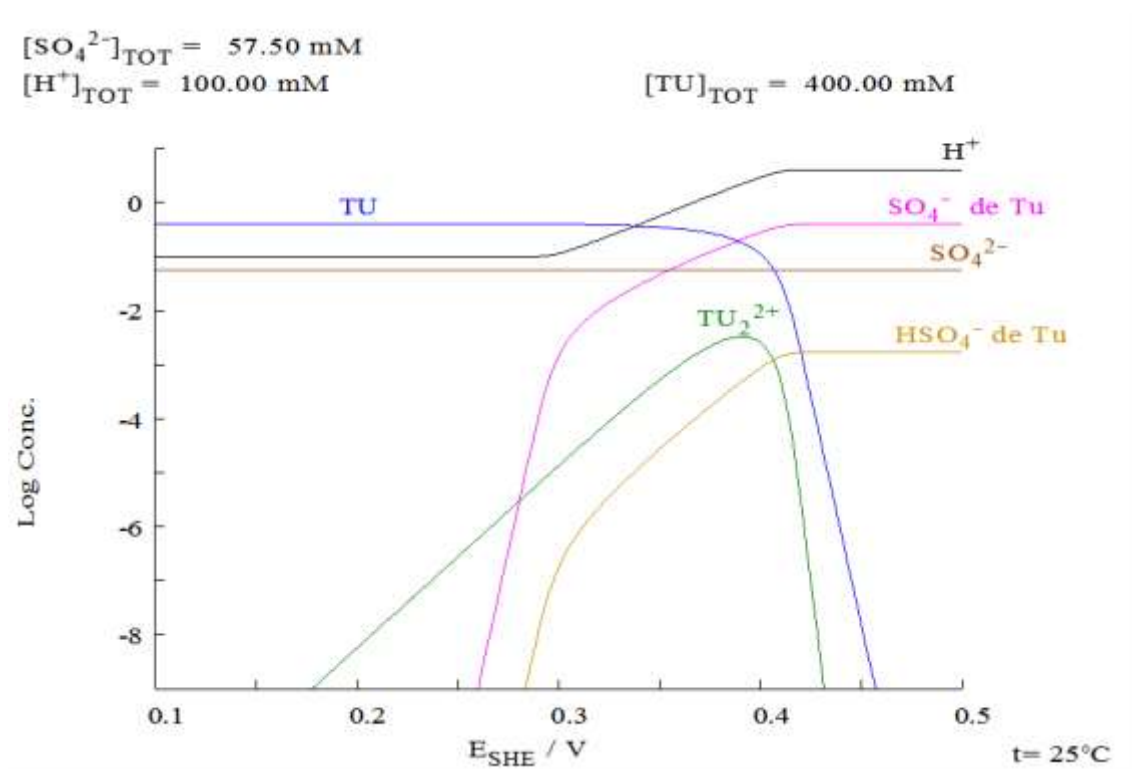
## 5.3 ESTUDIO DE LA MACROELECTRÓLISIS

### 5.3.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO



Se realizaron los diagramas termodinámicos para las soluciones de tiourea con y sin la presencia de iones metálicos, en la cual se llevaron a cabo los cálculos de equilibrio para la oxidación completa de tiourea con el fin de determinar que especies se encuentran presentes en las soluciones lixiviantes y poder hacer un electrodeposición eficiente de metales, con la posibilidad de poder recircular el agente lixiviante.

Para comenzar se necesita conocer las reacciones que suceden en la descomposición de la tiourea [23, 24, 41] de acuerdo a las reacciones R5-R7.



**Figura 20.** Distribución de las diferentes especies que se forman en la solución de tiourea-ácido sulfúrico en función del potencial de la solución a pH=1.

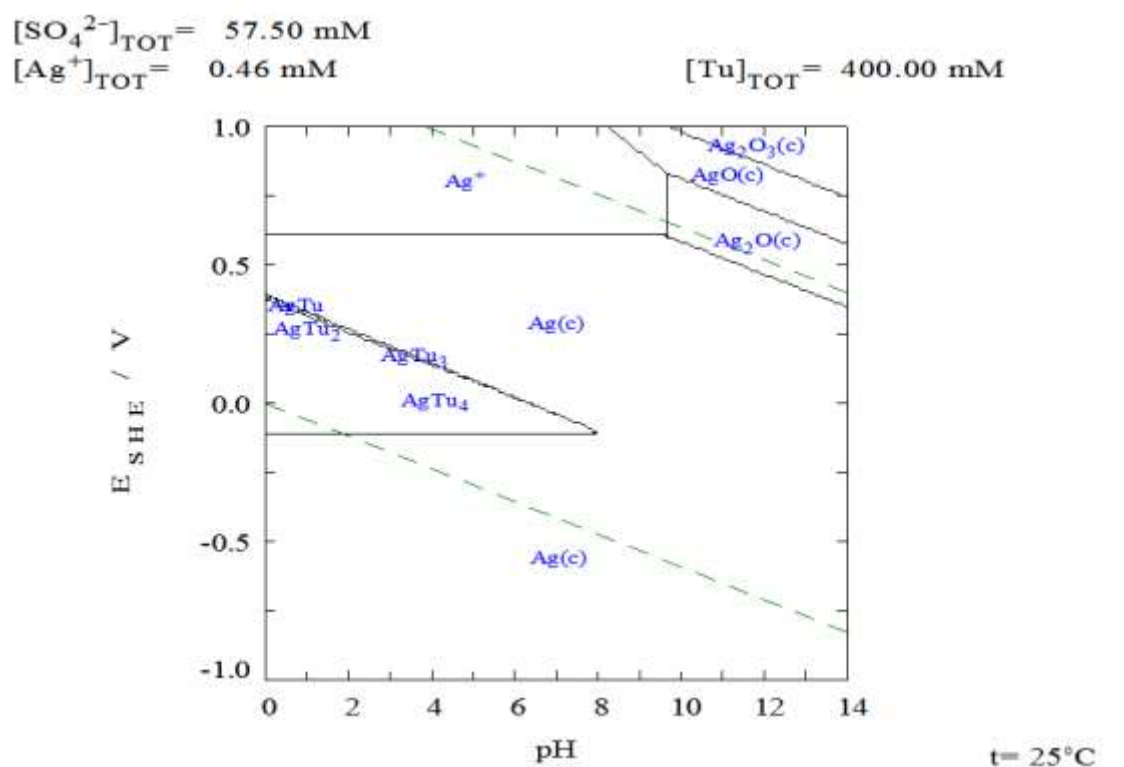
En la Figura 20 se puede observar que en un intervalo de potencial entre 0.15 y 0.3 V aproximadamente se comienza a formar el disulfuro de formamidina, el bisulfato y el sulfato, ambos provenientes de la tiourea. La concentración del bisulfato se mantiene constante una vez que alcanza su valor máximo. Cuando la concentración del disulfuro de formamidina comienza a disminuir, principia la formación del sulfato proveniente de

la tiourea, además aparece azufre que es un producto final de su oxidación. Es muy notable la ventana de potencial en el que existe el disulfuro de formamidina, tan solo de 0.175 a 0.43 V. Es por ello que experimentalmente es necesario mantener un adecuado control en el potencial para mantener la concentración del disulfuro de formamidina ya que este es un agente oxidante para la plata metálica.

En la Figura 21 se observa el sistema tiourea-plata-ácido sulfúrico en el cual se puede apreciar el predominio de la especie soluble en potenciales de 0.625 a 0.875 V y hasta un pH de 9.6. Puede notarse que la presencia de plata soluble a potenciales altos se debe probablemente a que la tiourea se oxida completamente, por lo que las especies complejas se rompen dejando al ion metálico libre y por lo tanto favoreciendo la existencia de óxidos de plata a valores de pH mayores a 9.6.

Pero aún más importante se observa la existencia de dos intervalos de potencial donde existe la plata metálica a pH 1; el primero de potenciales es entre 0.35 a 0.625 V, el otro de -1 a -0.1 V, siendo así una ventaja significativa para poder llevar a cabo la electrodeposición de plata. Experimentalmente, estos dos intervalos de depósito metálico de plata es alentador dado que se podría depositar plata con un bajo consumo de energía e incluso depositar plata en cátodo y ánodo al mismo tiempo en un intervalo de pH en el cual la tiourea no se descomponga, haciendo así posible su reutilización.

Así mismo se puede visualizar la existencia de la plata complejada con tiourea en sus diferentes formas, siendo que la especie  $AgTU_4^+$  es la predominante bajo las condiciones en las que se encuentran este sistema. Por otro lado, el resto de especies de plata-tiourea, dependen fuertemente del pH debido a que la tiourea se descomponen progresivamente hasta azufre elemental al ir hacia valores de pH alcalinos o un pH menor a 1.

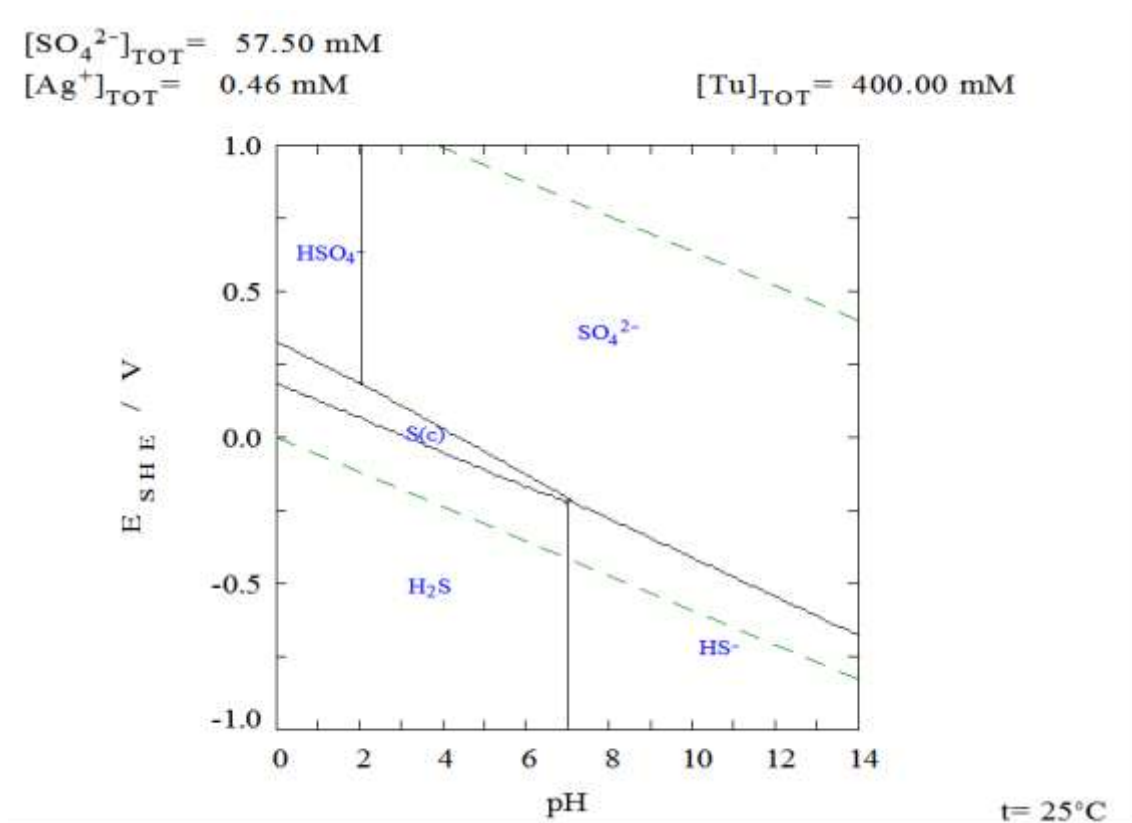


**Figura 21.** Diagrama de Pourbaix para el sistema plata-tiourea-ácido sulfúrico.

En la Figura 22 se observa la desprotonación del ácido sulfúrico, así como también la reducción del sulfato presente. Se puede visualizar que, para potenciales mayores a 0.2 V, las especies predominantes son los iones bisulfato y sulfato, y conforme el potencial se hace más negativo se presenta la reducción del azufre del estado 6+ a 0 y -2, en un intervalo de pH de 0 a 7, sin que predominen las especies de estado de oxidación intermedio.

Las pruebas de macroelectrólisis se llevaron a cabo en un reactor tipo filtro prensa. En este tipo de reactores electroquímicos es común que el volumen sea limitado por factores geométricos. Por lo tanto, es frecuente tenerlos dentro de sistemas de recirculación con el fin de aumentar el volumen de solución a tratar. Además, una ventaja importante al utilizar este tipo de reactores, es que la distribución de corriente y de potencial es prácticamente uniforme en toda la celda.

Las pruebas de la macroelectrólisis requieren partir de información específica previa, el material del electrodo, el potencial de reducción de las especies, así como también las reacciones que se lleven a cabo.



**Figura 22.** Diagrama Pourbaix del sistema plata-tiourea-ácido sulfúrico para los iones sulfato.

Para realizar las pruebas en un reactor electroquímico tipo FM01 (Electrocell), se conoce lo siguiente;

- De los electrodos estudiados (carbón vítreo, acero inoxidable y titanio), el titanio desplaza el potencial de reducción de hidrógeno a potenciales más negativos, no presenta actividad electroquímica notable que pudiera enmascarar los procesos óxido-reductivo de plata, con respecto a los demás electrodos.
- El potencial de reducción de plata con electrodo de titanio es de -0.6 a -0.75 V vs SCE.

- Los diagramas Pourbaix del sistema tiourea-plata muestran dos intervalos de potencial de reducción de plata, teniendo como ventaja la probabilidad de depositar electroquímicamente en cátodo y ánodo.

Como se ha mencionado el reactor utilizado en las pruebas de la macroelectrólisis es tipo filtro prensa FM01 llamado también Electrocell de acuerdo a la Figura 7.

### 5.3.2 ESTUDIO A CORRIENTE CONTROLADA, CONFIGURACIÓN SIN MEMBRANA ANIÓNICA

El arreglo experimental aquí considerado podría ser identificado como un reactor continuo con recirculación, en donde la ecuación matemática que relaciona la variación de la concentración con el flujo, es muy particular. Sin embargo, el hecho de que tanto la solución permanece en recirculación y cambia con respecto al tiempo, como que el volumen de la celda es mucho menor que el volumen del contenedor, hace que experimentalmente, se comporte como un reactor por lotes. Bajo estas consideraciones y suponiendo una cinética de primer orden con respecto a la concentración de Ag(I), la ecuación del reactor por lotes es:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -K_m \frac{A_e}{V} t \quad (E11)$$

Donde  $C_t$  es el cambio de la concentración con respecto al tiempo,  $C_0$  es la concentración inicial,  $K_m$  es el coeficiente de transferencia de masa,  $A_e$  es el área del electrodo,  $V$  es el volumen del electrolito y  $t$  es el tiempo [5, 6, 43, 47, 60, 61, 62, 63, 64, 65].

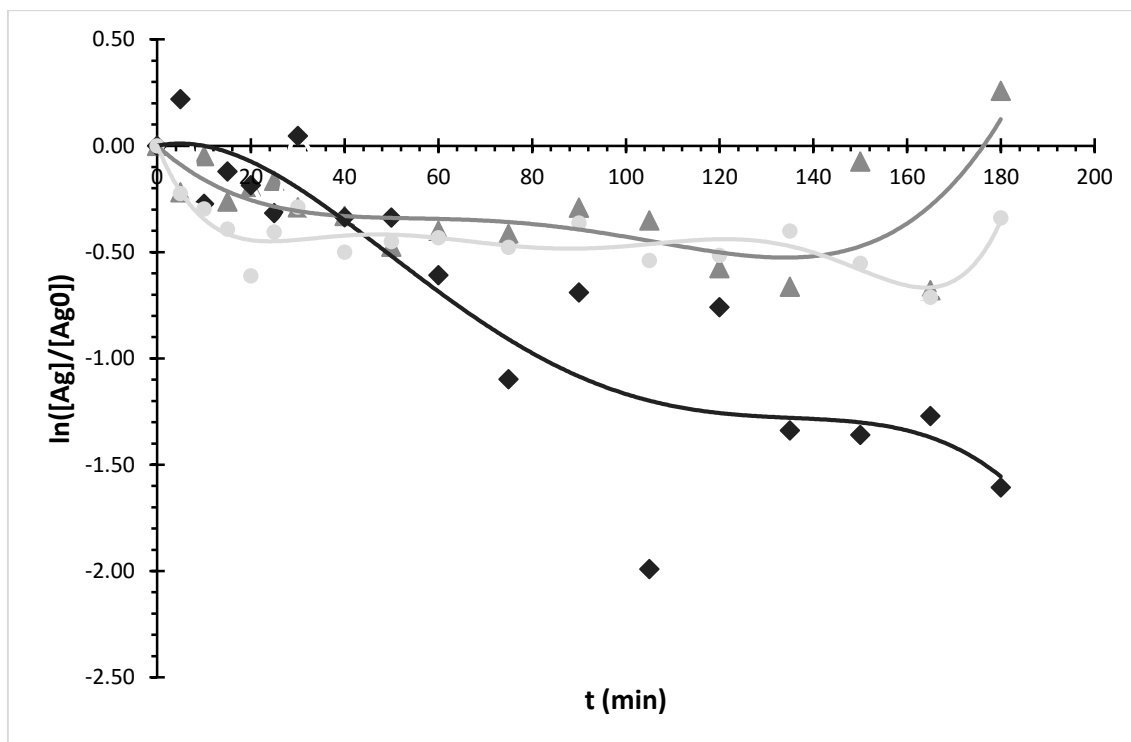
Para poder llevar a cabo las pruebas de una solución lixiviante sintética se prepararon soluciones con un volumen de 500 mL como se indica en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Composición de la solución sintética para cada prueba.

# Prueba	pH = 1	Solución lixiviente 0.4 M	[Ag(I)]	[Cu(II)]	Electrodos Cátodo - Ánodo
SI1	$H_2SO_4$	Tiourea	50 ppm de $AgNO_3$	900 ppm	Acero-Cobre
SI2				100 ppm	Acero-Cobre
SI3				900 ppm	Titanio-Cobre

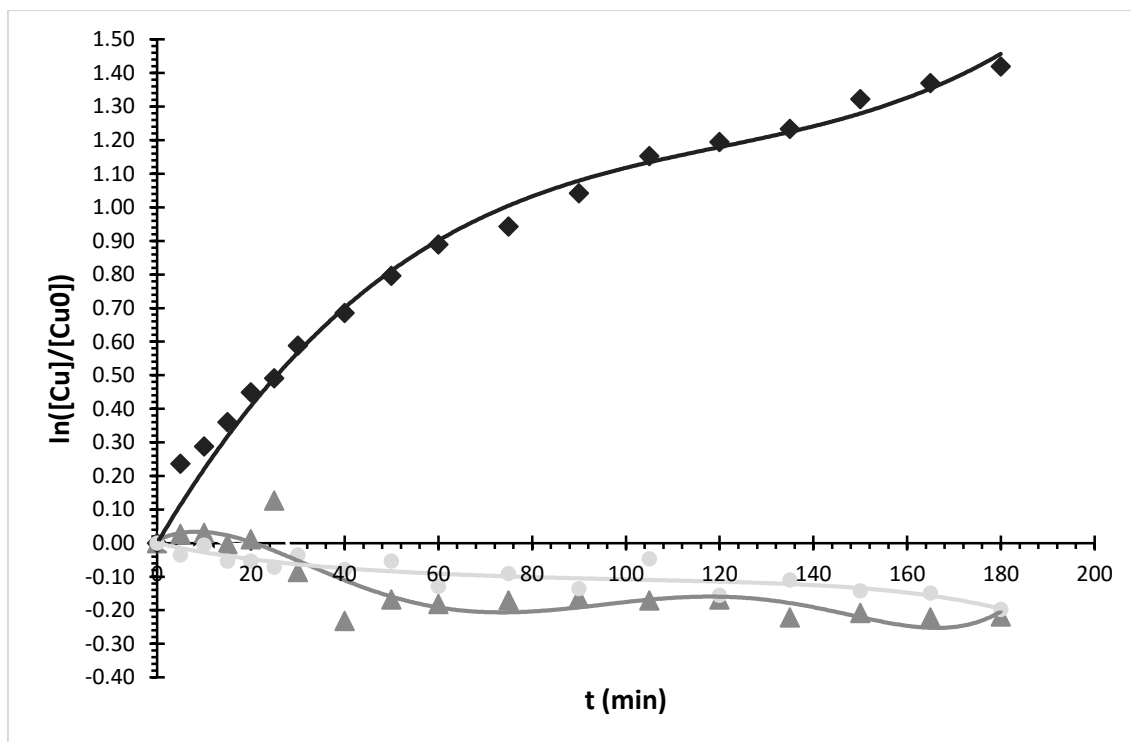
Todas las pruebas de esta sección se realizaron a un flujo de 1.5 L/min, con una configuración de reactor sin membrana aniónica y a un potencial inicial de -0.7 V vs SCE; así mismo, se fijó el valor de la corriente (I) para asegurar el potencial inicial.

En la Figura 23 se muestra la variación de la concentración normalizada para el ion de plata en la solución. De la figura es notoria la diferencia importante de la cantidad de plata inicial en las pruebas SI1 y SI2, las líneas de tendencia muestran un abrupto aumento en la concentración y posteriormente un decaimiento. Cabe destacar que, durante la experimentación, se observó, la formación de un cristal blanco en el contenedor y en el ánodo, el cual se puede asociar a un sólido resistivo de cobre, tiourea y azufre  $[Cu_n(TU)_m](SO_4)_x \cdot H_2O$  donde  $n=1-4$ ,  $m=1-7$  y  $x=1-2$ . Como ha sido informado en la literatura, [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66], este cristal puede formarse bajo condiciones similares y además se observó que impide el depósito de plata en el ánodo y lo cual se constata con los resultados de la figura donde se observa baja cantidad de plata depositada con respecto a la plata disuelta en la solución lixiviente analizada. En el caso de la prueba SI3, la presencia de titanio como cátodo muestra mejores tendencias en la concentración y estabilización del depósito de plata; mientras que en el ánodo no se cuantifico.



**Figura 23.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada para el ion plata, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —▲— SI1 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —◆— SI2 se le adicionó 100 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —●— SI3 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de titanio y ánodo de cobre).

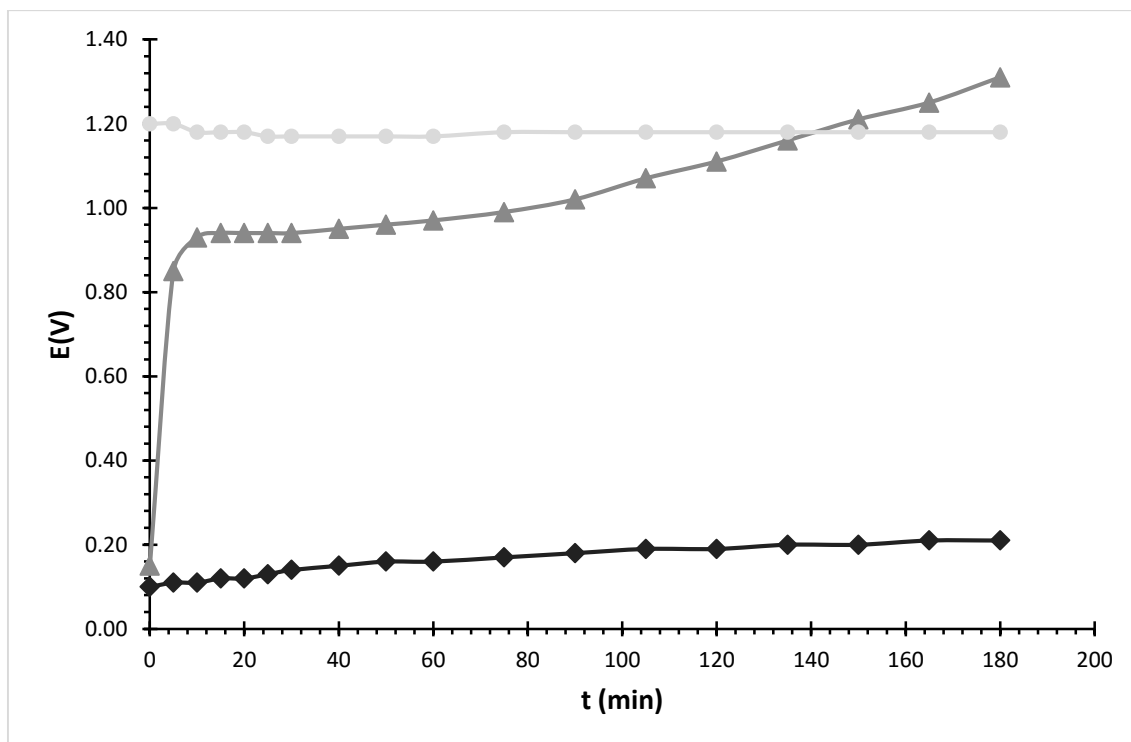
En el caso del cobre, la concentración normalizada del ion en solución es similar para las pruebas SI1 y SI3, y se observa la deposición de este metal en el cátodo. Por otro lado, en la prueba SI2 hay un aumento significativo del ion de cobre, lo cual se puede asociar que probablemente, el ánodo de cobre se disuelve durante el tiempo que dura la prueba debido a la afinidad de la tiourea al cobre. Esto podría ser un indicativo de la importancia en la cantidad de cobre inicial debido a que en esta prueba se presentó la menor cantidad de cristales formados del sólido resistivo de cobre mencionado anteriormente comparado con la prueba SI1, por lo que la formación de estos cristales sobre la superficie del ánodo limita la cantidad de cobre a disolverse.



**Figura 24.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada para el ion cobre, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —▲— SI1 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —◆— SI2 se le adicionó 100 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —●— SI3 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de titanio y ánodo de cobre).

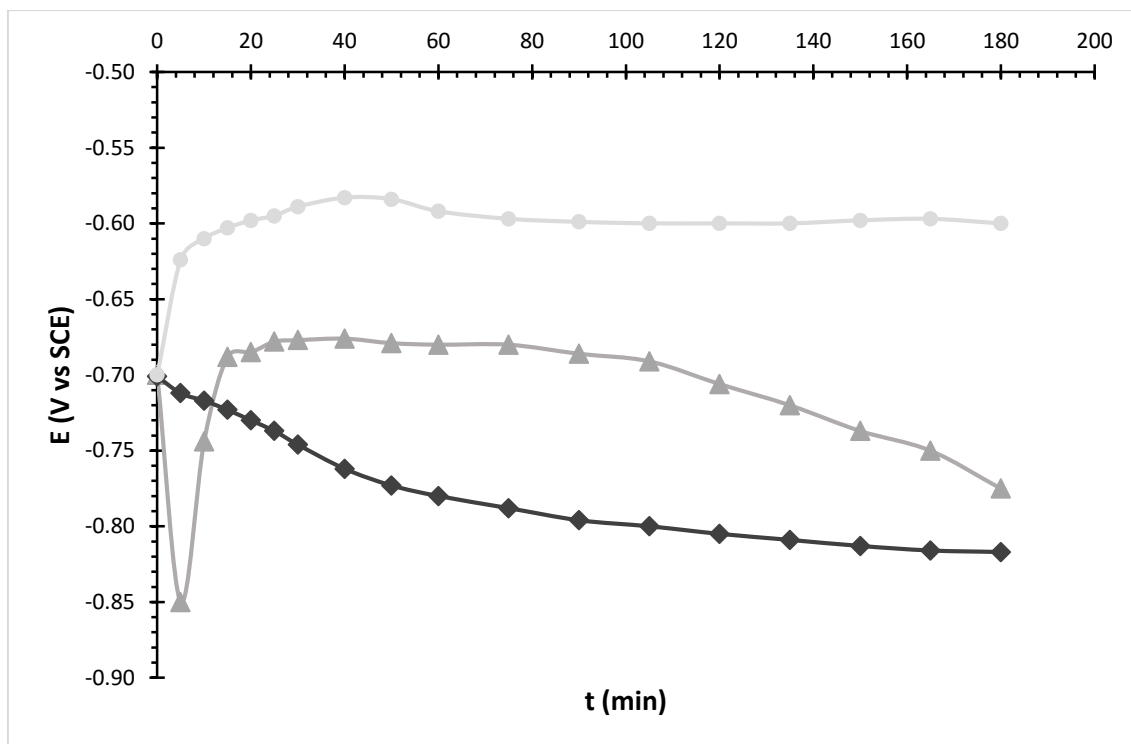
El cambio de los valores de la concentración de plata y cobre podrían indicar movimientos bruscos en los valores de potencial, debido a que la corriente fue controlada. Con el fin de mostrar el comportamiento del potencial para cada prueba, se realizó un registro del cambio de este parámetro con respecto al tiempo de electrolisis (ver Figura 25). El cuál es el paso de cargas a través del reactor electroquímico de cátodo a ánodo utilizado debido a la electroneutralidad de la solución. El potencial para las pruebas SI2 y SI3 se mantienen prácticamente constantes; mientras que para la prueba SI1 se visualiza un abrupto incremento inicial, seguido de un aumento suave, el cual se puede asociar con la formación de los cristales del sólido resistivo de cobre. Por otro lado, se muestra la diferencia de potencial inicial para la configuración de electrodos, ánodo de cobre y cátodo de titanio (prueba SI3) y acero (prueba SI1 y SI2) debido a la relación de propiedades del material y la solución (OCP).





**Figura 25.** Potencial de celda en función del tiempo de electrolisis a corriente controlada, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —▲— SI1 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —◆— SI2 se le adicionó 100 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —●— SI3 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de titanio y ánodo de cobre).

La Figura 26 muestra la variación del potencial del cátodo vs SCE. De la figura se nota que inicialmente se fijó el potencial controlando la corriente; posteriormente, se dejó variar el potencial mostrando potencial más negativo y al cabo de una hora una disminución en la prueba SI3 que al final se mantuvo constante. En tanto que para, la prueba SI1 se visualiza una disminución en los primeros minutos, un aumento y después un decaimiento progresivo del potencial. En la prueba SI2 simplemente un decaimiento del potencial progresivo. El decaimiento de potencial en las pruebas SI1 y SI2 se asocian a la formación de cristales en el ánodo, en el caso de las reacciones que suceden en el cátodo el aumento de potencial indica que se codepósita el cobre y la plata.



**Figura 26.** Potencial de cátodo (potencial de acuerdo al electrodo de referencia calomel) en función al tiempo de electrolysis a corriente controlada, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —▲— SI1 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —◆— SI2 se le adicionó 100 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de acero y ánodo de cobre), —●— SI3 se le adicionó 900 ppm de  $Cu(II)$  (cátodo de titanio y ánodo de cobre).

Los resultados de deposición de metales en el reactor a corriente controlada sin membrana aniónica, permiten recomendar a la prueba SI3 como la mejor para poder llevar a cabo la electrodeposición de plata tomando en cuenta solo el cátodo, debido a que en el ánodo no se visualizó la presencia de electrodeposito formado.

### 5.3.3 ESTUDIO A CORRIENTE CONTROLADA, CONFIGURACIÓN CON MEMBRANA ANIÓNICA

En esta sección se configuró el reactor con una membrana aniónica con el fin de aislar las reacciones redox y de complejación en compartimientos distintos y poder dilucidar el comportamiento del depósito de plata y cobre. En cada prueba se utilizaron dos soluciones sintéticas independientes de 500 mL cada una y con una composición

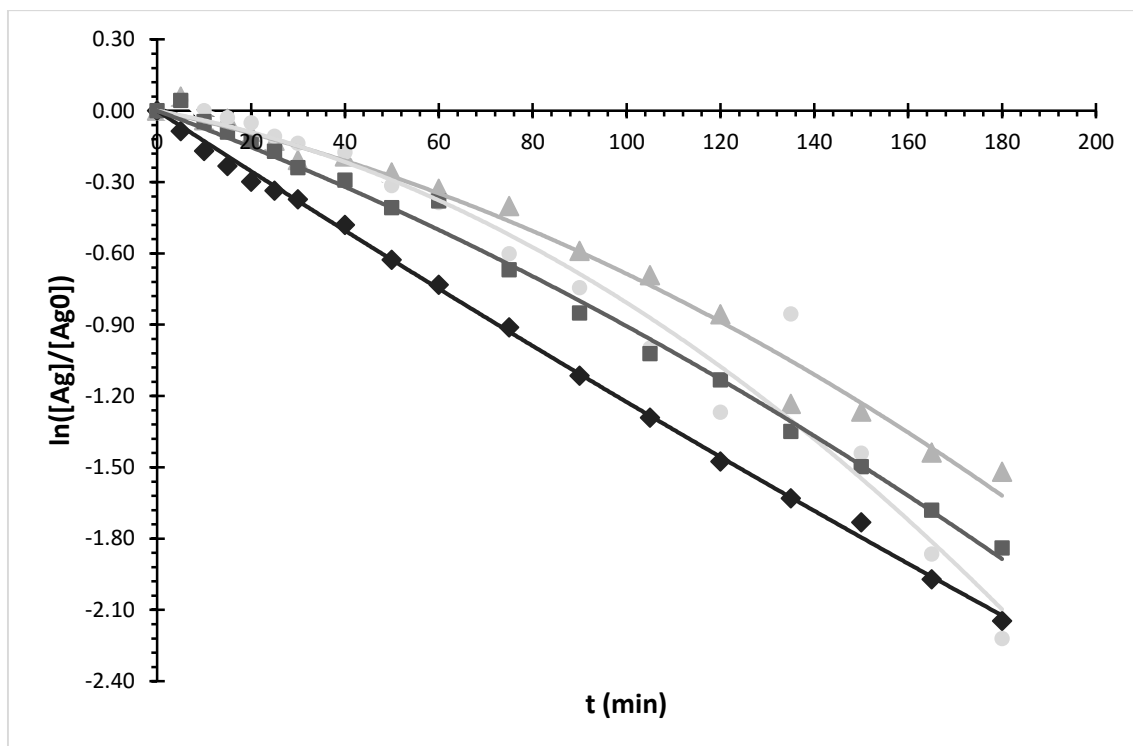
idéntica. Una de ellas se pasó por el comportamiento anódico y la otra por el catódico. Los iones metálicos de plata son de la misma procedencia, mientras los de cobre, tienen distinta procedencia con el fin de analizar la influencia del anión, como se muestra en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Composición de la solución sintética para cada prueba a corriente controlada.

# Prueba	pH = 1	Solución lixivante 0.4 M	50 ppm de <i>Ag(I)</i>	900 ppm de <i>Cu(II)</i>
SIM1	$H_2SO_4$	Tiourea	$AgNO_3$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
SIM2				X
SIM3				$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$
SIM4				$CuCl_2$

Todas las pruebas de esta sección se realizaron a un flujo de 1.5 L/min y a un potencial inicial de -0.7 V vs SCE, con cátodo de titanio y ánodo de cobre, así mismo se fijó el valor de la corriente (I) para asegurar el potencial inicial.

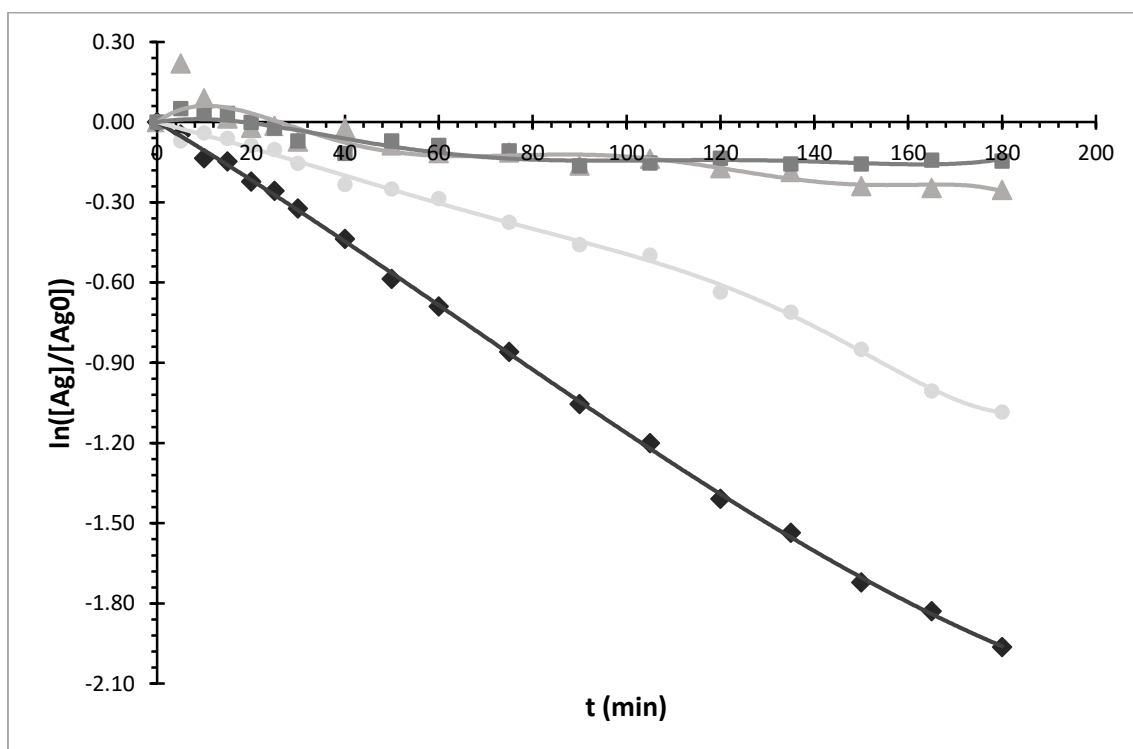
En las Figuras 27 y 28 se muestran las tendencias de la concentración de los iones de plata para el compartimiento catódico y anódico respectivamente. En general todas las líneas de tendencia que representan las concentraciones normalizadas (ver Tabla 7 para la composición de la solución sintética) muestran un comportamiento casi lineal sobresaliendo en estas la prueba SIM2, la cual no contiene iones de Cu, lo que indica la afectación de las impurezas en este proceso, pero más importante aún es la disminución de la concentración de iones de plata tanto en el cátodo como en el ánodo, indicando la electrodeposición de plata en ambos electrodos (ver Figura 28), como se había visto en la Figura 21.



**Figura 27.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada en el compartimiento catódico en función del tiempo para el ion plata, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$  ; —▲— SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), —◆— SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre), —●— SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ ), —■— SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ).

Los resultados de la Figura 27 indican que en el compartimiento catódico se presenta una tendencia a la baja de la concentración de iones de plata, indicando la constante deposición de plata sobre el electrodo sin observar una grave afectación al final de cada proceso, puede notarse de la prueba SIM2 se tiene el mayor depósito de plata, probablemente debido a que no existe el otro ion metálico que compita con la plata. En el caso donde hay nitrato de cobre (prueba SIM3) existe una mayor deposición de plata que en caso del cobre proveniente de los cloruros (prueba SIM4) o sulfatos (prueba SIM1). Esto probablemente se asocia a que los cloruros precipitan la plata, entonces se observa aparentemente es una estabilización de la plata soluble, es posible que se forme otro sólido resistivo mixto, esta vez de Plata-Tiourea-Cloruro, el cual es tan estable que no logramos reducir la plata. Mientras que los sulfatos pueden interactuar con la tiourea y evitar que ésta se disocie y permitir una mayor extracción de plata y en el caso de los

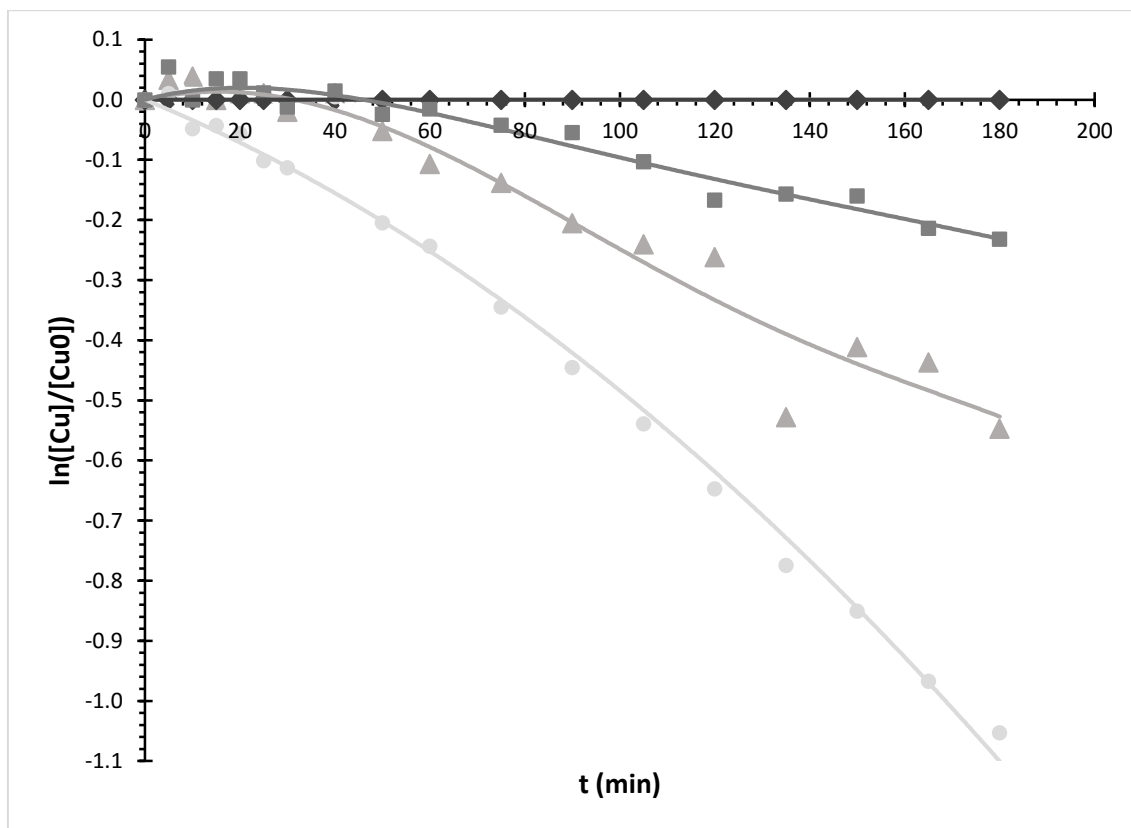
nitratos este anión no reacciona con la tiourea. En el compartimiento anódico, respecto a las concentraciones normalizadas de los iones de plata, muestra una gran dependencia al tipo de anión, las cuales para llevar a cabo el depósito de plata electroquímicamente las sales de cloruro de cobre y sulfato de cobre no permiten el depósito de plata en el ánodo como se verá posteriormente en la Figura 30, por lo contrario, se vuelve a mostrar que cuando no lleva iones de cobre la solución sintética, es posible depositar la plata en el ánodo.



**Figura 28.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada en el compartimiento anódico en función del tiempo para el ion plata, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$  ; ▲ SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), ◆ SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre), ● SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ ), ■ SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ).

En la Figura 29 se presentan los resultados de cobre depositado, en el compartimiento catódico. Se puede observar las irregularidades de las tendencias, por ejemplo, la prueba SIM1, SIM3 y SIM4, los iones de cobre se depositan sobre el cátodo.

En las pruebas se muestra el electrodepósito de cobre y la dilución de este depósito nuevamente, pero mostrando diferencias significativas en la cantidad de iones depositados sobre el cátodo y dependiendo fuertemente de la naturaleza de la sal madre de los iones de cobre.



**Figura 29.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada en el compartimiento catódico en función del tiempo, para el ion cobre, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$  ; —▲— SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), —◆— SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre) , —●— SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ ), —■— SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ).

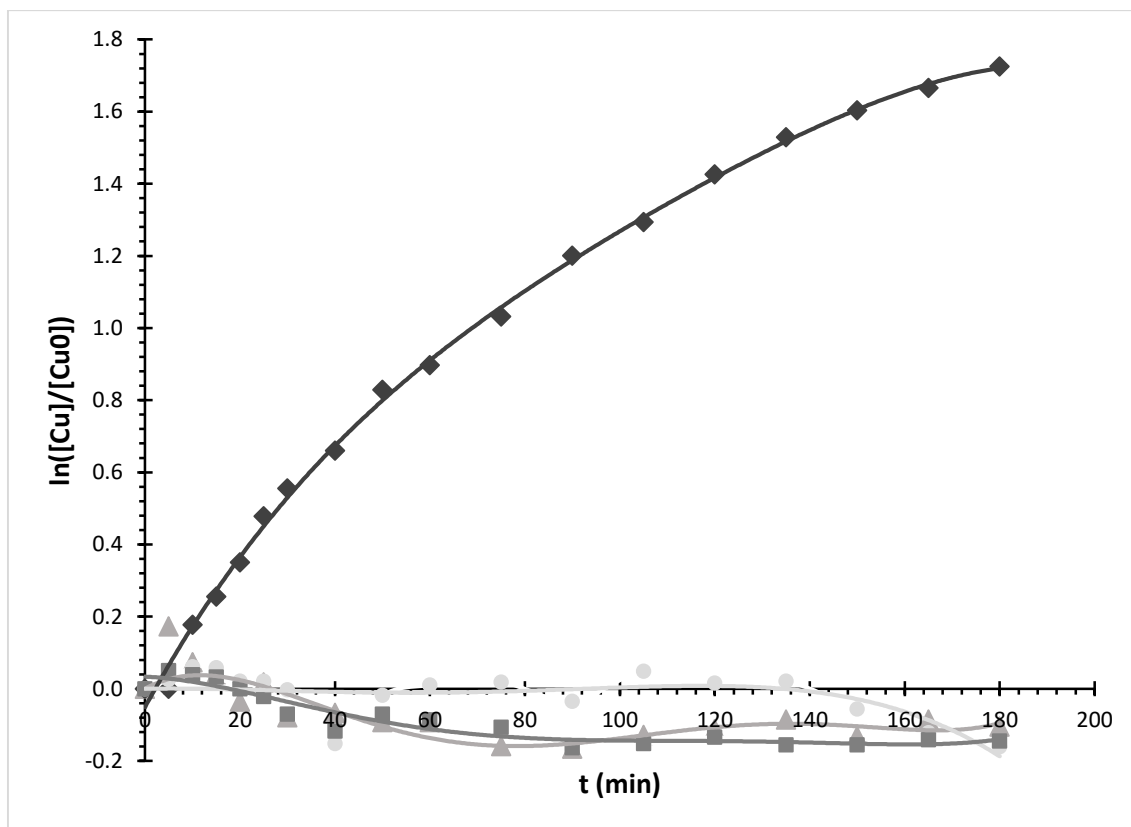
En el compartimiento anódico (Figura 31), la tendencia de las pruebas que contienen iones de cobre son prácticamente lineales mostrando que solo una pequeña parte de la concentración inicial de iones de cobre se electrodeposita sobre el ánodo. En el caso de la prueba SIM2 la cual no contiene iones de cobre muestra una elevación en la concentración de iones de cobre, esto debido a que la tiourea presente en el

compartimiento anódico puede disolver y complejar al cobre del cual está hecho el ánodo, por lo tanto, se puede decir que el ánodo de cobre se va gastando considerablemente en esta prueba, es decir, al no haber cobre en solución, el equilibrio se desplaza hacia la oxidación de cobre, pero cuando se agrega cobre a la solución, el cobre disuelto se oxida y así no el ánodo, así como lo indica la ecuación de Nernst (ecuación E1).

Otro aspecto importante es que en cualquier prueba realizada en esta sección con excepción de la prueba SIM2, en la solución del compartimiento anódico se percató de la presencia de azufre elemental, lo cual indica una oxidación de la tiourea de acuerdo a las reacciones R5-R7. Al desmontar la placa de cobre (ánodo), se observó una sal cristalizada de color blanco unida a su superficie [67] (Figura 30). Esta sal es el disulfuro de formamidina enlazada ya sea con iones nitrato, sulfato o cloruro, es decir, un sólido resistivo de cobre  $[Cu_n(TU)_m](SO_4)_x \cdot H_2O$  mencionado en la sección anterior que depende de la sal madre de iones de cobre y de plata [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 68, 69, 70].



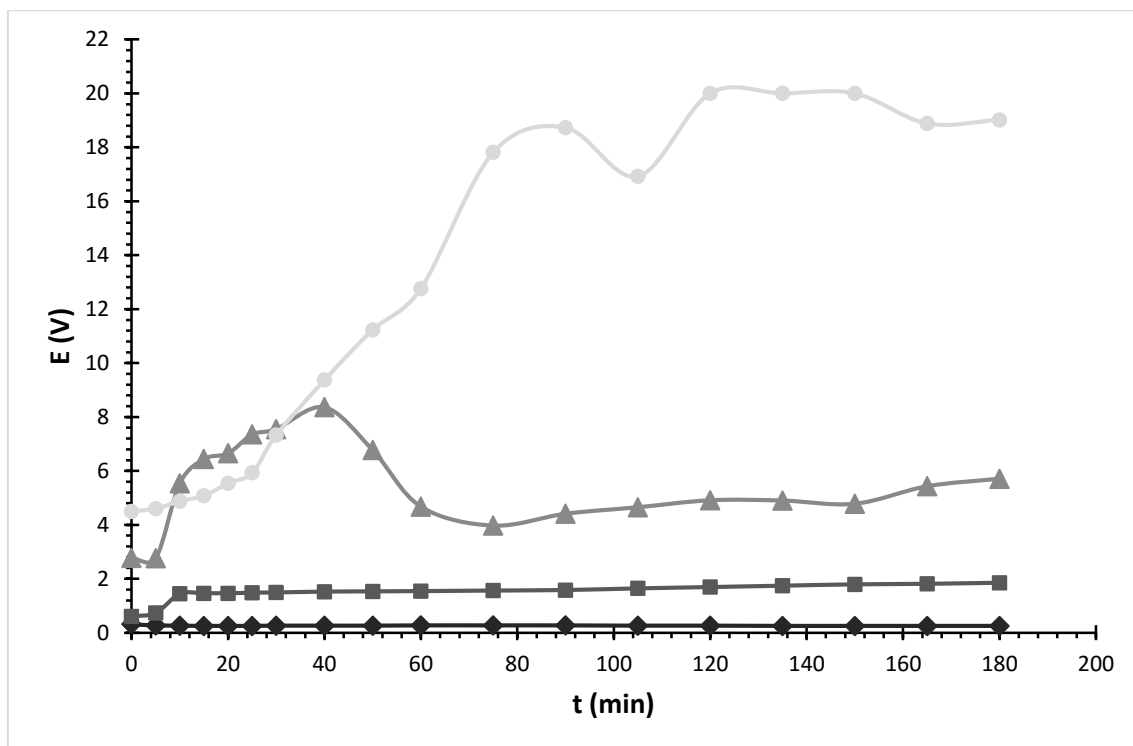
**Figura 30.** Ánodo (placa de cobre) cubierta de cristales  $[Cu_n(TU)_m](SO_4)_x \cdot H_2O$ .



**Figura 31.** Cambio del logaritmo natural de la concentración normalizada en el compartimiento anódico en función del tiempo para el ion cobre, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$  ; —▲— SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), —◆— SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre) , —●— SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$  ), —■— SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ).

En la Figura 32 se muestra el potencial de celda, el cual es el paso de cargas a través del reactor electroquímico de cátodo a ánodo utilizado. En la figura se observa que para la prueba SIM2 el potencial de celda prácticamente se mantuvo constante favoreciendo así el electrodeposición de los iones metálicos. Además, se visualiza la variación del potencial cuando existen iones cobre en la solución sintética, dependiendo también de la naturaleza de la sal madre, favoreciendo a su vez la formación de cristales no conductores sobre el ánodo.

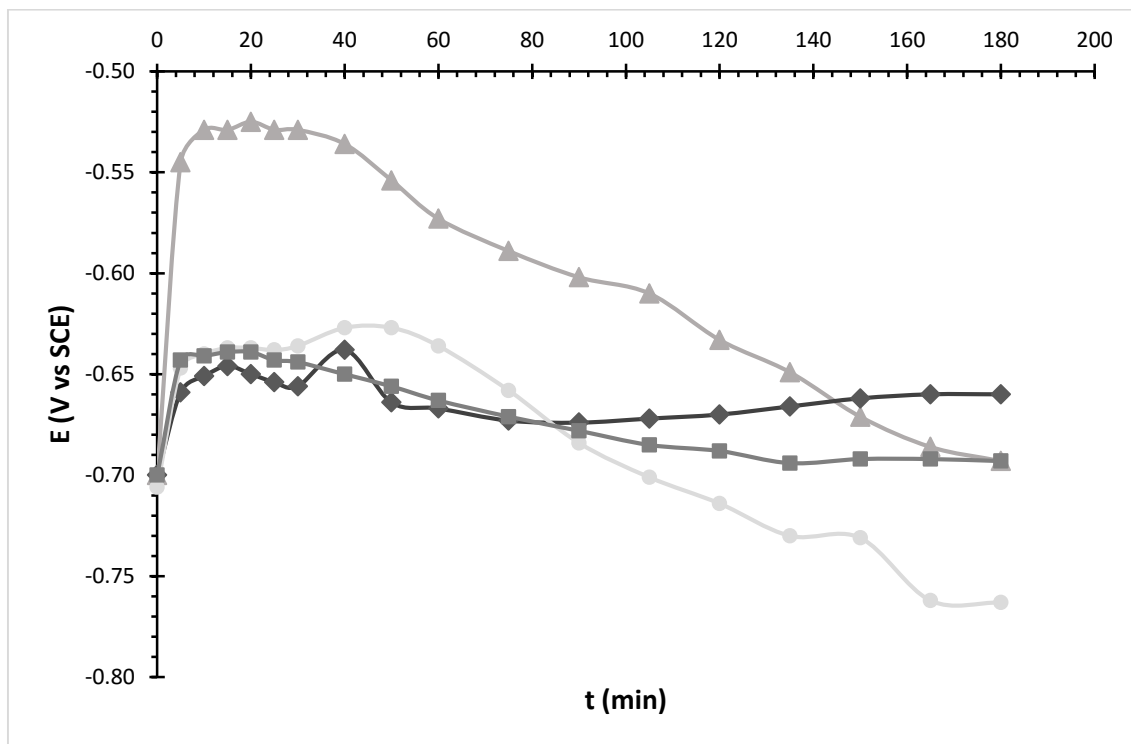




**Figura 32.** Potencial de celda en función del tiempo de electrólisis a corriente controlada, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$  ;  $\blacktriangle$  SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ),  $\blacklozenge$  SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre),  $\bullet$  SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ ),  $\blacksquare$  SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ).

En la Figura 33, se presentan los resultados de las deposiciones de plata cuando se aplica un valor de corriente para fijar un potencial inicial de -0.7 V vs SCE. Este potencial se dejó variar con el objeto de permitir la deposición de cualquier ion metálico presente. El valor de potencial de la prueba SIM2, no varió considerablemente debido al buen depósito de los iones metálicos sobre ambos electrodos. Por otro lado, en las pruebas SIM1, SIM3 y SIM4 se observa una variación importante del potencial de cátodo, así mismo se puede comparar esta variación con el potencial y la corriente de celda, cuyas fluctuaciones son mayores debido a la formación de cristales sobre el ánodo, formando una película pasiva que aumenta la resistencia de celda, así como el potencial de cátodo. Inicialmente se muestra un aumento en el potencial de celda favoreciendo la oxidación de la tiourea y formando azufre elemental en la solución del compartimiento anódico. Con esto se inicia la formación de los cristales sobre el ánodo debido a que al oxidarse la tiourea forma también disulfuro de formamidina y en presencia de iones de cloruro,

sulfato y nitrato se forma el sólido resistivo de cobre mencionado anteriormente [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66].



**Figura 33.** Potencial de cátodo (potencial de acuerdo al electrodo de referencia calomel) en función al tiempo de electrolisis a corriente controlada, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(II)$  ;  $\blacktriangle$  SIM1 (con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ),  $\blacklozenge$  SIM2 (no se introdujo reactivo de cobre),  $\bullet$  SIM3 (con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ ),  $\blacksquare$  SIM4 (con reactivo de  $CuCl_2$ ).

### 5.3.4 ESTUDIO A POTENCIAL CONTROLADO EN PRESENCIA DE MEMBRANA ANIÓNICA

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en el reactor utilizando membrana aniónica e imponiendo potencial, con el fin de establecer, cuál de las variables, entre corriente y potencial de cátodo, que controlan mejor la deposición de plata en cada compartimiento. El desarrollo de las pruebas fue realizado utilizando dos soluciones lixiviantes sintéticas de 500 mL, cada una con las características que se mencionan en la Tabla 8. Las soluciones se hicieron pasar por el compartimiento anódico y otra por

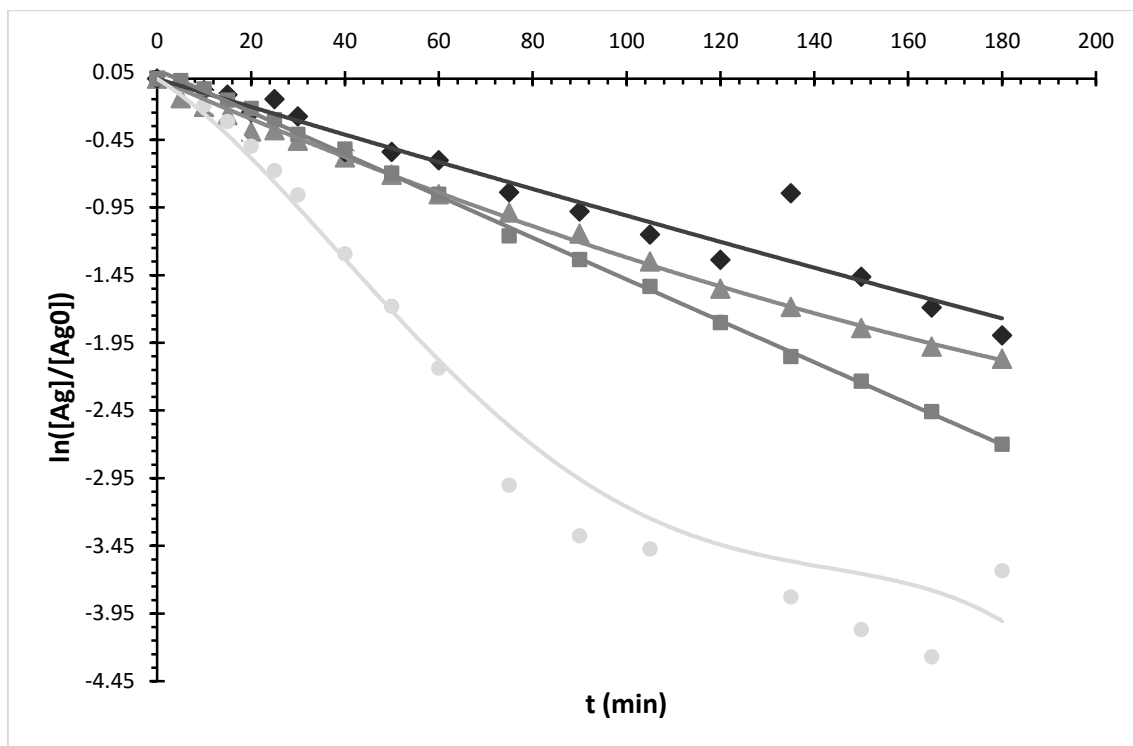
compartimiento catódico, se fijó un potencial de -0.7 V vs SCE de cátodo. Los iones metálicos se introdujeron de acuerdo a la Tabla 8.

**Tabla 8.** Condiciones de la solución sintética y de las pruebas para un potencial de cátodo impuesto igual a -0.7 V vs SCE.

# Pruebas	Agente Lixivante 0.4 M	50 ppm $Ag(I)$	pH = 1	Flujo volumétrico (L/min)
SP1	Tiourea	$AgNO_3$	$H_2SO_4$	0.75
SP2				1
SP3				1.5
SP4				7

Puede notarse de la tabla que la presencia de cobre es nula, esto es porque de los resultados obtenidos cuando la corriente fue controlada, se observó que la presencia de cobre, modifica la electrodeposición de plata en la mayoría de los sistemas, aumentando la carga energética en el reactor electroquímico.

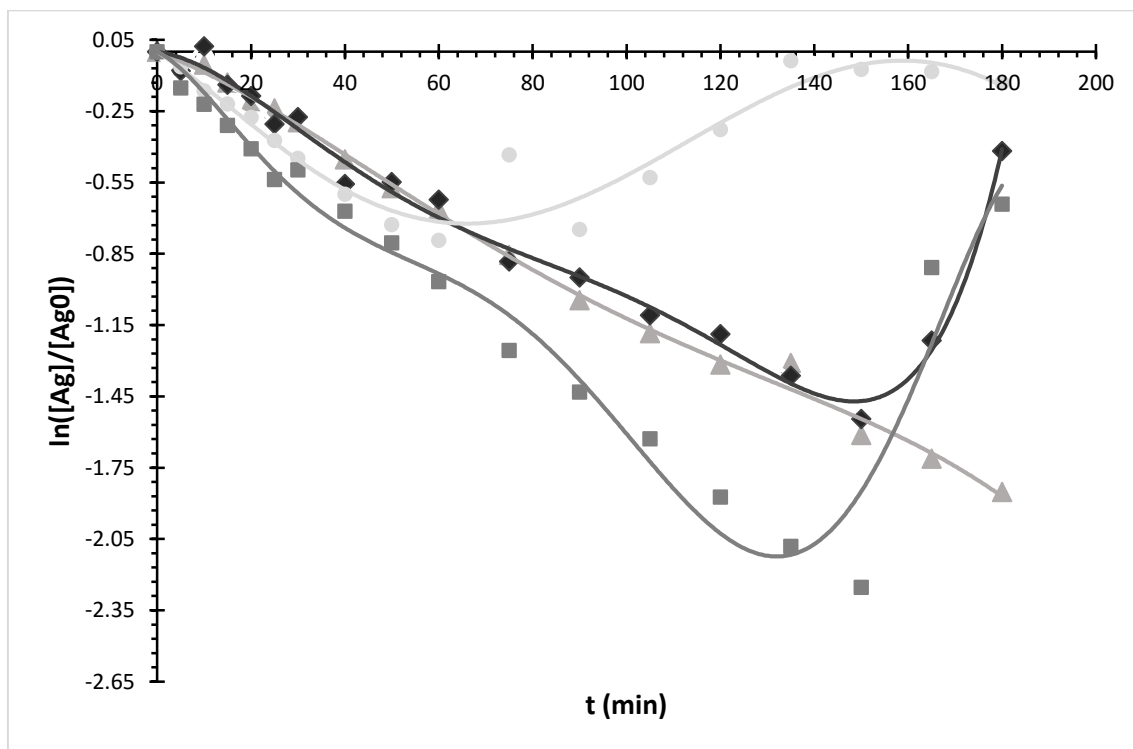
En las Figuras 34 y 35 se muestran los comportamientos de la deposición de iones plata presentes en la solución en ambos comportamientos catódico y anódico, respectivamente. En la Figura 34, la tendencia de todas las pruebas es lineal, es decir, que la concentración de iones de plata disminuye conforme pasa el tiempo de electrolisis, las mejores tendencias lineales son para las pruebas SP1 y SP3, siendo estas a 0.75 L/min y 1.5 L/min respectivamente; siendo que el tiempo de residencia de la solución sintética es un factor importante en el depósito electroquímico en el cátodo. En las pruebas SP2 y SP4 se muestra una redisolución de la plata electrodepositada alrededor de los 130 y 120 minutos, respectivamente, de electrolisis sugiriendo que en el ánodo se comienza a formar un depósito resistivo, que con lleva a que en el cátodo la cantidad de tiourea y DSFA presente en solución disuelva nuevamente la plata depositada en el electrodo.



**Figura 34.** Cambio de la concentración normalizada para el ion plata en el compartimiento catódico en función del tiempo, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —■— SP1 (0.75 L/min), —◆— SP2 (1 L/min), —▲— SP3 (1.5 L/min), —●— SP4 (7 L/min).

En cuanto al compartimiento anódico (Figura 35), las pruebas muestran una variación considerable respecto a una tendencia lineal, debido a que en las pruebas SP1, SP2 y SP4 los flujos fueron de 0.75, 1 y 7 L/min, mostrando una fuerte dependencia a la velocidad de fluido para poder llevar a cabo el electrodeposición. En la prueba SP4 se observa una redisolución de la plata depositada sobre el electrodo a los 60 minutos, otra a los 90 minutos y posteriormente la cantidad de plata en solución aumenta rápidamente. También en las pruebas SP1 y SP2 se observa dicha redisolución de la plata a los 150 minutos y elevándose la concentración de plata en solución de forma importante, mostrando así que el potencial y la resistividad en esos tiempos aumento considerablemente. Además, en dichas pruebas se observó la presencia de cristales en la placa del ánodo, siendo así que es el mismo cristal del sólido resistivo de cobre mencionado en la sección anterior (Figura 30) por lo cual este cristal depende fuertemente del potencial de celda, el flujo volumétrico, la sal madre de los iones metálicos y la corriente de celda. La prueba SP3 realizada a un flujo de 1.5 L/min, muestra una tendencia

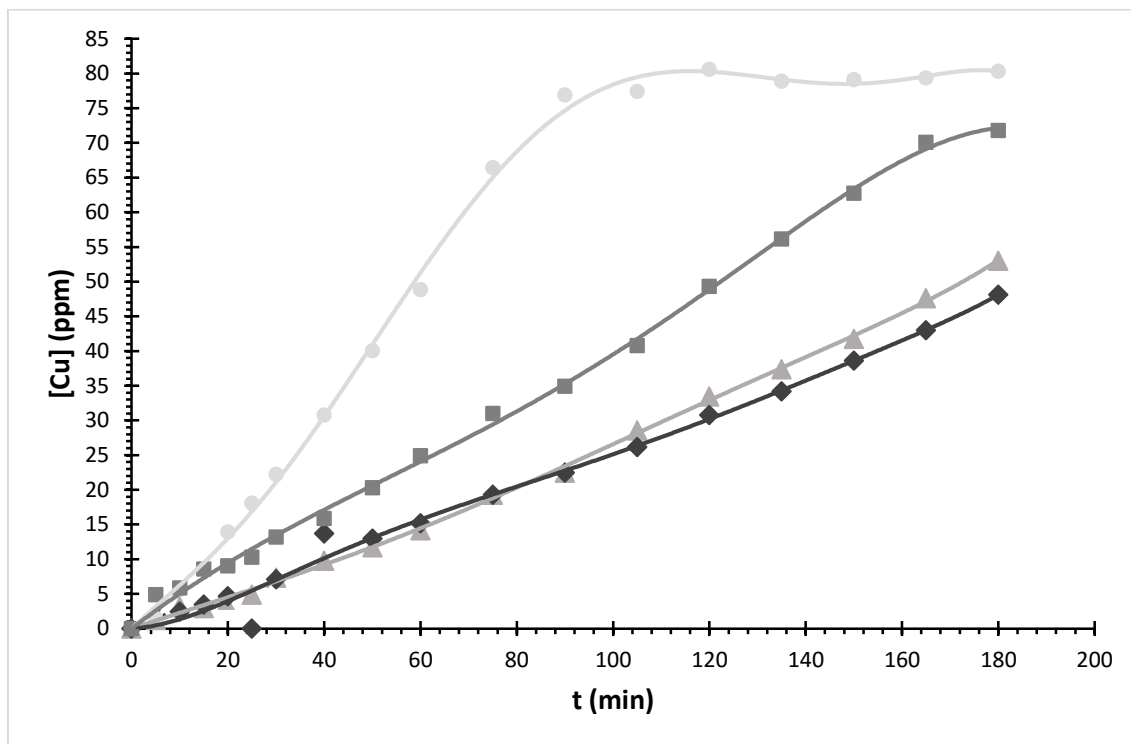
lineal siendo así la mejor prueba en cuando a electrodeposición y además debe mencionarse que no hubo presencia de ningún cristal que pudiera interferir en el electrodeposición en la placa de ánodo.



**Figura 35.** Cambio de la concentración normalizada para el ion plata en el compartimiento anódico en función del tiempo, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; ■—SP1 (0.75 L/min), ◆—SP2 (1 L/min), ▲—SP3 (1.5 L/min), ●—SP4 (7 L/min).

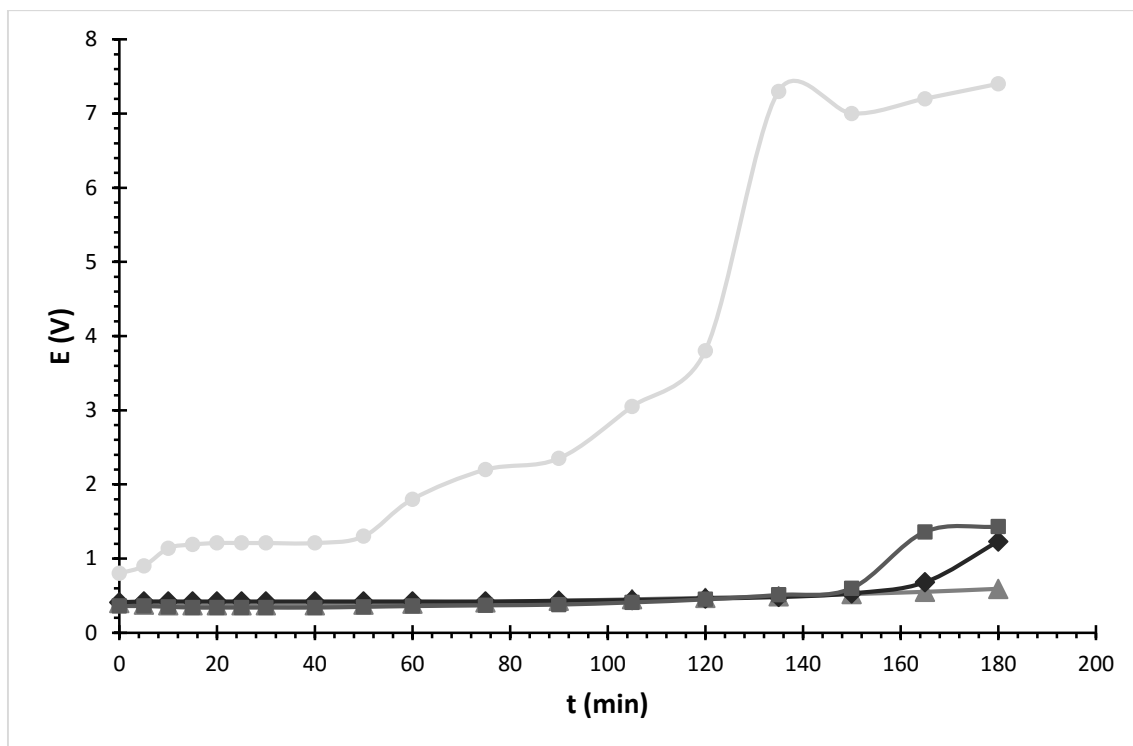
En la Figura 36, se muestra el comportamiento de los iones de cobre en solución del compartimiento anódico, el cual generalmente muestra un aumento gradual debido al ataque de la tiourea hacia el electrodo de cobre (ánodo), provocando que se oxide el cobre y lo diluya en la solución. Puede notarse que en la prueba SP2 hay una caída abrupta de la concentración de cobre debido a una posible electrodeposición del mismo sobre el ánodo, pero al modificarse la superficie de este el potencial aplicado cambia, esto hace que el cobre depositado se disuelva de nuevo. Por otro lado, en las pruebas SP1, SP3 y SP4 la elevación de la concentración de cobre también puede asociarse a la formación de

cristales sobre el electrodo, que se propone sea el sólido resistivo de cobre-tiourea-sulfato mencionado anteriormente.



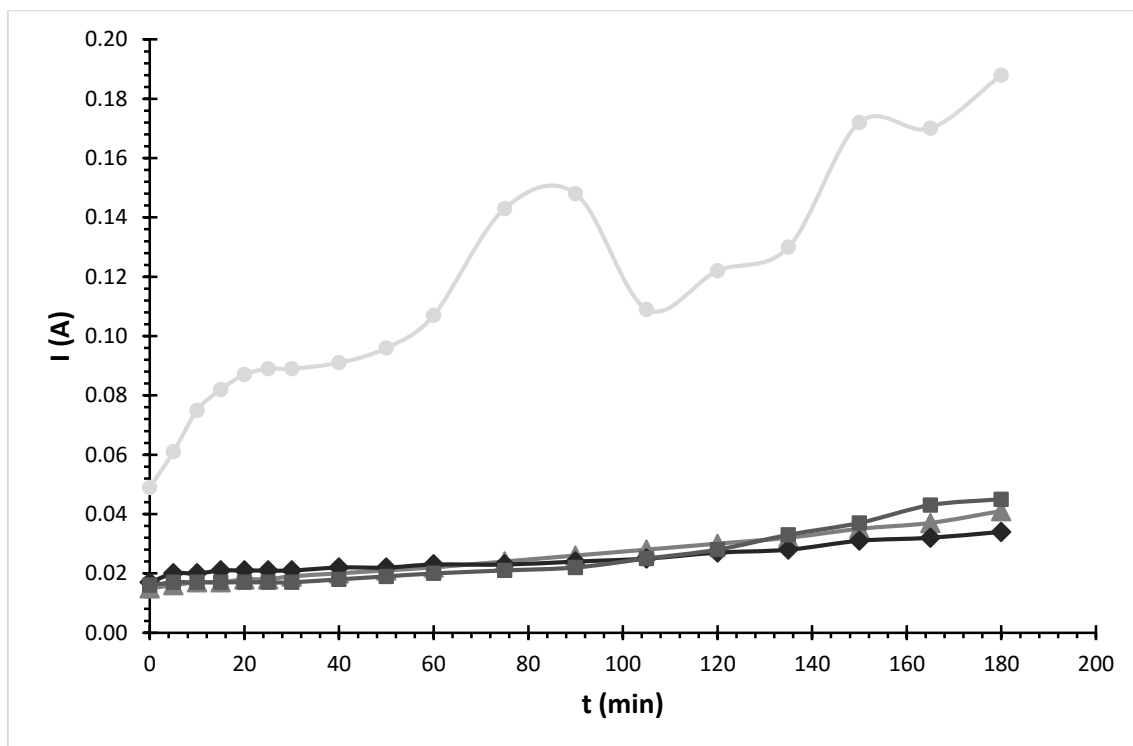
**Figura 36.** Cambio de la concentración para el ion cobre en el compartimiento anódico en función del tiempo, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; ■ SP1 (0.75 L/min), ◆ SP2 (1 L/min), ▲ SP3 (1.5 L/min), ● SP4 (7 L/min).

En el caso de la variación del potencial de celda, Figura 37, se puede observar que dicha variación es más importante en la prueba SP4, mientras que en las pruebas SP1 y SP2 las tendencias son similares con excepción del final a los 150 minutos, donde se observa un aumento en el potencial de celda asociado a la formación de los cristales cobre-tiourea-sulfato mencionados anteriormente. En la prueba SP4, realizada a un flujo de 7 L/min, se puede visualizar que el potencial no fue controlado de forma adecuada y su aumento está asociado a la formación de los cristales del sólido resistivo de cobre. Finalmente, la prueba SP3 es la que presenta una tendencia lineal durante toda la electrolisis, siendo éste el mejor flujo de trabajo.



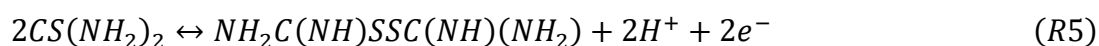
**Figura 37.** Potencial de celda en función del tiempo de electrólisis a potencial controlado, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; ■ SP1 (0.75 L/min), ◆ SP2 (1 L/min), ▲ SP3 (1.5 L/min), ● SP4 (7 L/min).

Recordando que estos experimentos se realizaron a potencial controlado, se esperaría que la variación en la corriente fuera pequeña, lo cual para las pruebas se puede observar claramente de la Figura 38, aunque no para la prueba SP4 donde se visualiza la elevación desproporcional de la corriente, llegando hasta 0.19 A, la cual es una corriente lo suficientemente alta como para oxidar completamente la tiourea. En las pruebas SP1, SP2 y SP3 la corriente se mantiene con una tendencia prácticamente lineal y dentro del mismo intervalo que la prueba SP3 la cual es la prueba experimental ideal. Además, muestra la dependencia de la corriente inicial y final en cuanto a la velocidad de fluido implementada. En cuanto a la variación del potencial de cátodo varió entre un intervalo de -0.699 a -0.705 V vs SCE.



**Figura 38.** Corriente de celda en función del tiempo de electrolisis a potencial controlado, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; ■ SP1 (0.75 L/min), ◆ SP2 (1 L/min), ▲ SP3 (1.5 L/min), ● SP4 (7 L/min).

Como anteriormente la deposición de plata sobre el cátodo es una reacción (reacción, R16) conocida y además ya estudiada. Por lo tanto, en la experimentación al lograr la deposición de plata sobre el ánodo, no hay literatura sobre el tema, por lo cual se propone las siguientes condiciones y reacciones, del cual se puede ver como ocurre la electrodeposición de plata en el compartimiento anódico. Como se sabe la plata proveniente de una solución lixivante sintética se encuentra complejada con la tiourea, en el caso del compartimiento anódico cuando se lleva a cabo la electrodeposición de plata complejada de la siguiente forma;





Estas reacciones se suceden al mismo tiempo, es decir, en paralelo. Se sabe que la tiourea en el ánodo se oxida parcialmente para formar disulfuro de formamidina (DSFA), los electrones que salen de la oxidación de la tiourea pueden ir hacia el ánodo o hacia la formación de plata metálica de acuerdo a la reacción R19 y como muestra el diagrama de la Figura 21, la plata complejada con una sola tiourea es la más estable químicamente, otra dirección de los electrones sería que fueran hacia el DSFA para formar tiourea (reacción, R5), aunque puede ser muy poco probable.

Se sabe que del diagrama de la Figura 20, existe un equilibrio entre la tiourea y la formación del disulfuro de formamidina que actúa como agente oxidante para la plata metálica. Dicho equilibrio depende del potencial en el reactor electroquímico, además también depende de la concentración de cobre soluble presente en la solución, la cual no debe de sobrepasar las 100 ppm en la solución, ya que el equilibrio se vería afectado y también la deposición de plata.

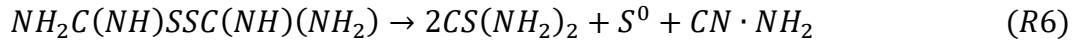
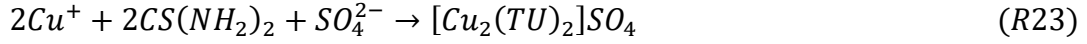


El ion sulfato de la reacción R22 puede provenir del ácido sulfúrico adicionado a la solución sintética, o de la oxidación total de DSFA.

Se sabe que la plata y el cobre pueden formar complejos estables con la tiourea, es decir, compiten entre ellos para formar complejos estables de acuerdo al log K que muestra cada complejo de plata y cobre (ver anexo A), llevando así al equilibrio a la tiourea y al DSFA. Por lo tanto, una vez que el equilibrio se ve alterado la plata deja de depositarse sobre el ánodo y la plata metálica se solubilizará nuevamente.

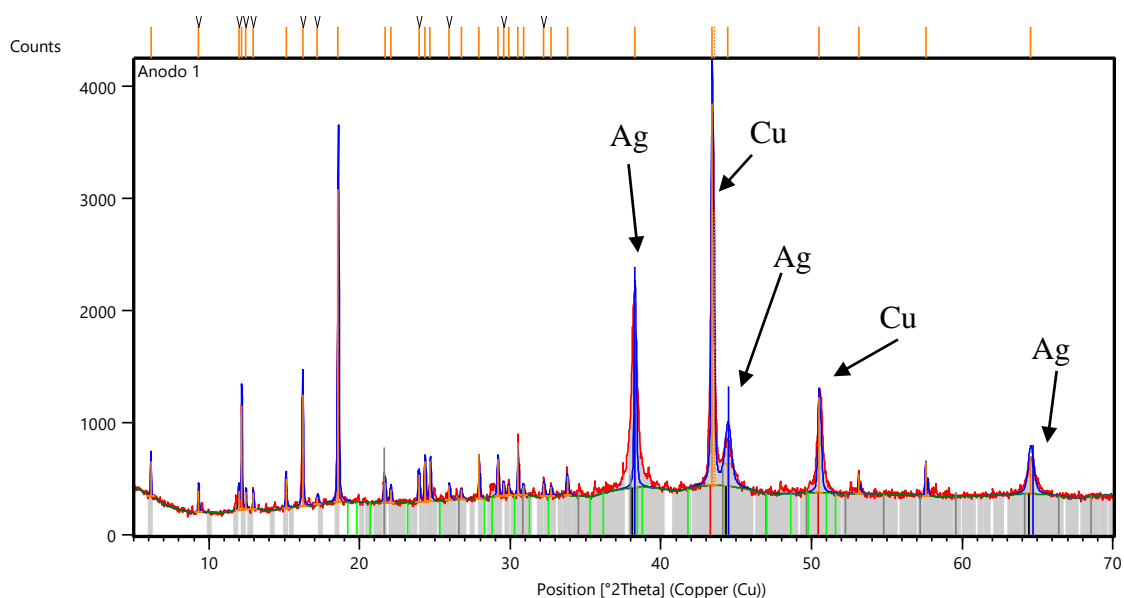
En el caso de que el cobre se vea excediendo las 100 ppm en la solución, se disolverá la plata metálica depositada sobre el ánodo la cual de los experimentos se sabe que protege al cobre para evitar desintegración de la placa anódica, por lo tanto, si la plata depositada se solubiliza, el cobre del ánodo expuesto es atacado, oxidándose el cobre para

formar complejos de tiourea o sulfatos, pero existe un sólido de cobre que al parecer es resistivo, ya que la formación de este ocurre sobre la superficie del ánodo, provoca que se eleve el potencial de celda, favoreciendo la oxidación completa de la tiourea y la disolución de la placa de cobre. Por lo cual al formarse el sólido de cobre resistivo  $[Cu_n(TU)_m](SO_4)_x \cdot H_2O$  se oxida totalmente la tiourea.

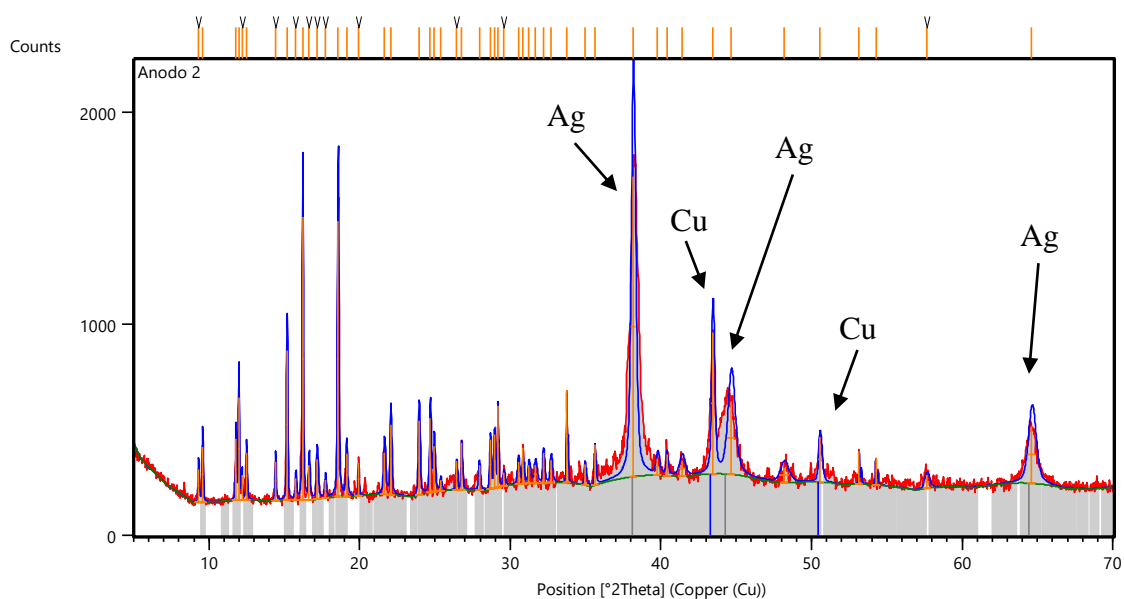


### 5.3.5 ANÁLISIS DEL DEPÓSITO CRISTALINO ANÓDICO

Una vez realizadas las pruebas a diferentes flujos, se observó que existían depósitos en el compartimento anódico, lo cual llevó a realizar análisis de las posibles fases que se tenían en dichos depósitos de las pruebas a potencial controlado con membrana aniónica (sección 5.3.4).



**Figura 39.** Difractograma de rayos-X del depósito anódico de la prueba SP3 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$  y un flujo de 1.5 L/min.



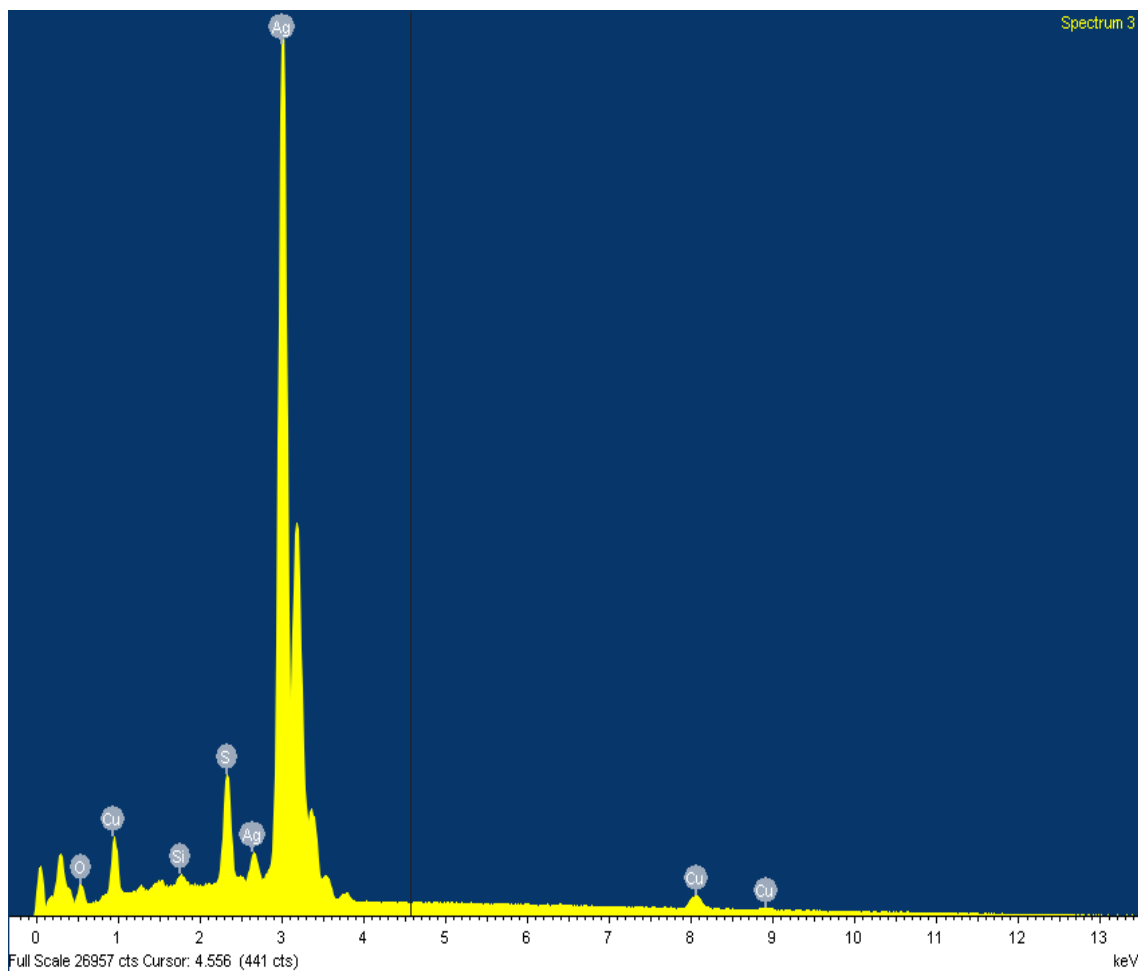
**Figura 40.** Difractograma de rayos-X del depósito anódico de la prueba SP2 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$  y un flujo de 1 L/min.

En las Figura 39 y 40 se muestran los difractograma de rayos-X (utilizando un equipo SIEMS D-5000) del depósito de la prueba SP2 (1 L/min) y SP3 (1.5 L/min) en el

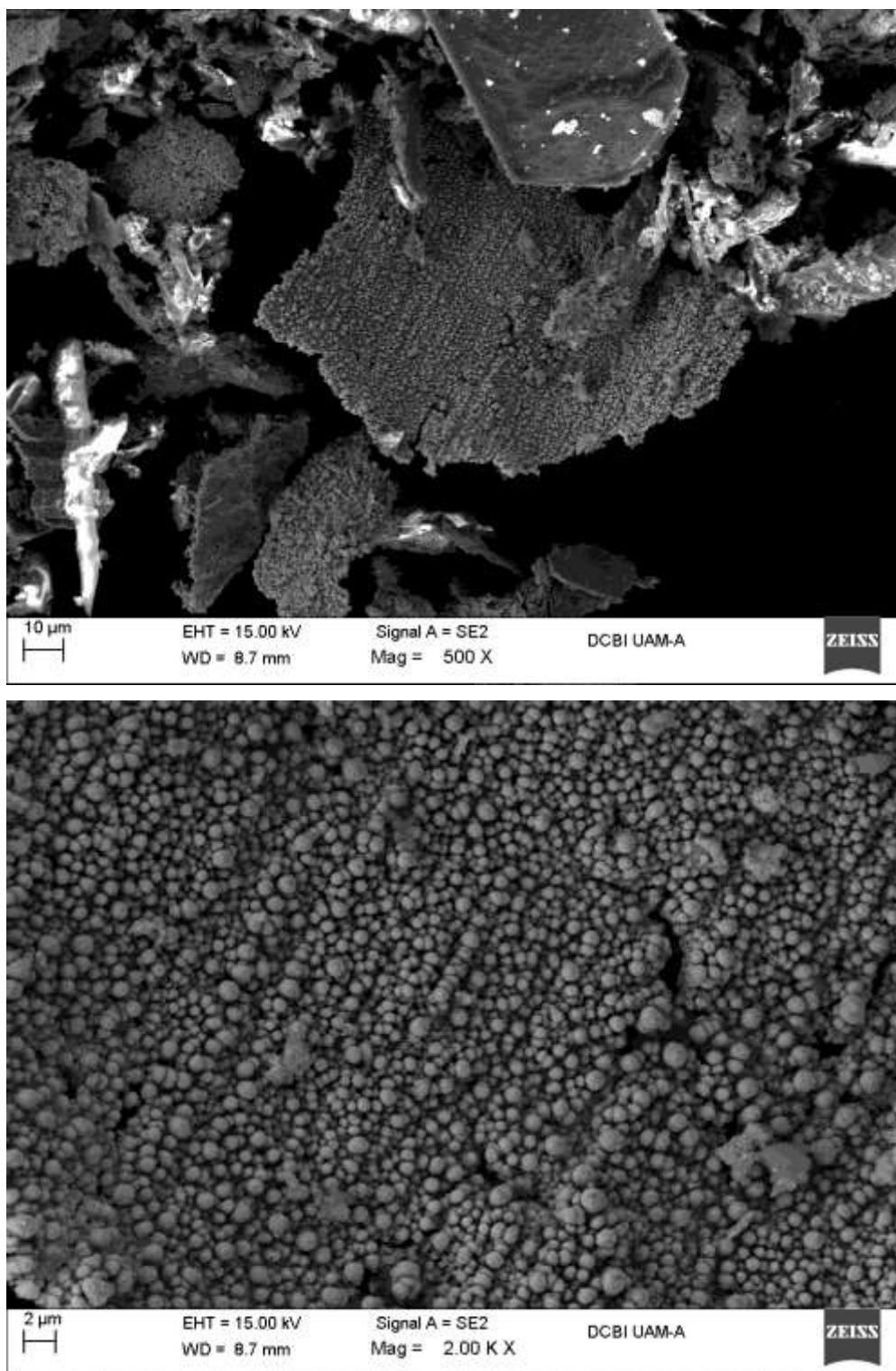
compartimiento anódico, el cual muestra la presencia de plata metálica y en menor proporción al cobre metálico, es decir, se obtiene lo que se esperaba desde un principio que se pudiera obtener un electrodeposición en cátodo y ánodo simultáneamente [33, 70, 71]. Pero a pesar que en la prueba SP2 se mostró la presencia del cristal del sólido resistivo de cobre, pero en una menor escala que en comparación a las pruebas SP1 y SP4 (0.75 y 7 L/min respectivamente). Lo anterior se puede observar en la diferencia de la cantidad de picos mostrados en los dos difractogramas.

En los estudios SEM-EDS con un equipo de Microscopia Electrónica de Barrido de presión variable SUPRA VP 1005 con detector EDS, para el depósito de la prueba SP3 (Figura 41), que en un 83.31 % en peso se encuentra la plata metálica y en 7.05 % en peso se encuentra el cobre metálico, demostrando que en el ánodo puede llevarse la electrodeposición de plata. A pesar que se encuentran rastros de azufre (3.55 %w y oxígeno 3.78 %w) posiblemente de un óxido, sulfato, azufre proveniente de la oxidación de la tiourea o un complejo de cobre que contenga dichos elementos. Para el depósito de la prueba SP2 se muestra que en 85.01 %w es plata metálica y el 6.04 %w es cobre metálico, aun así, existiendo azufre en un 3.52 %w y oxígeno en un 5.2 %w, siendo así especies de sulfatos, óxidos o complejos de cobre. Como se sabe los análisis EDS son en puntos fijos de toda una muestra, lo cual nos lleva a pensar que en la prueba SP2 (Figura 43) se encuentra la plata metálica etc., pero también en otros puntos analizados se encuentra 33.33 %w de azufre, 12.54 %w de oxígeno, 23.84 %w de cobre y 2.71 %w de plata, lo cual nos indica que a pesar de que en la prueba SP2 a un flujo de 1 L/min donde se encuentra el depósito metálico también se encuentra la presencia de los cristales del sólido resistivo de cobre  $[Cu_n(TU)_m](SO_4)_x \cdot H_2O$ , siendo una desventaja en la prueba SP2, así permitiendo saber que en la prueba SP3 es la mejor opción en cuanto al depósito de plata [22, 72].

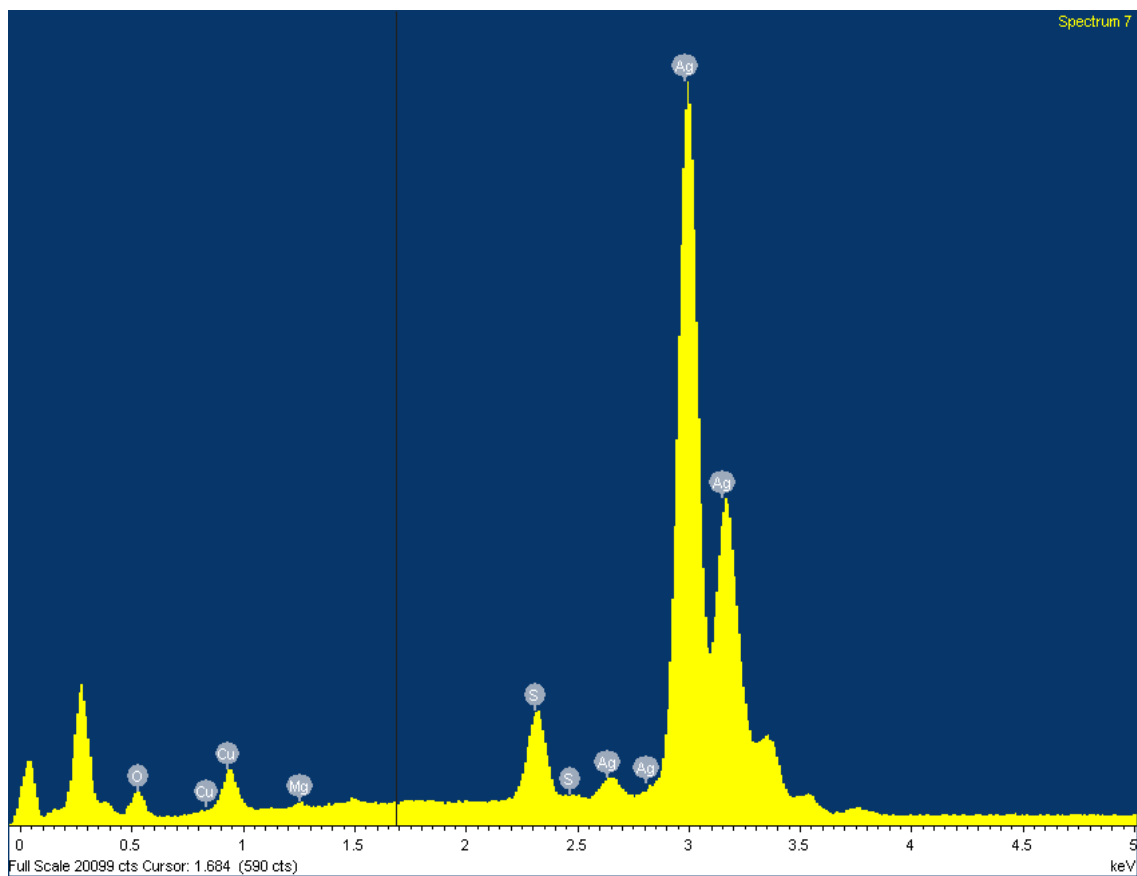
En la micrografía de SEM de la prueba SP3 (Figura 42) se muestra que el depósito de plata es en forma de pellets, teniendo una capa de ellos generalmente del mismo tamaño, aun así, visualizándose la presencia de otras zonas de actividad posiblemente agua. Para la prueba SP2 (Figura 44), muestra la formación de láminas de pequeños pellets, además muestra la presencia de diferentes zonas de actividad las cuales son presencia del sólido resistivo de cobre visualizado (Figura 45).



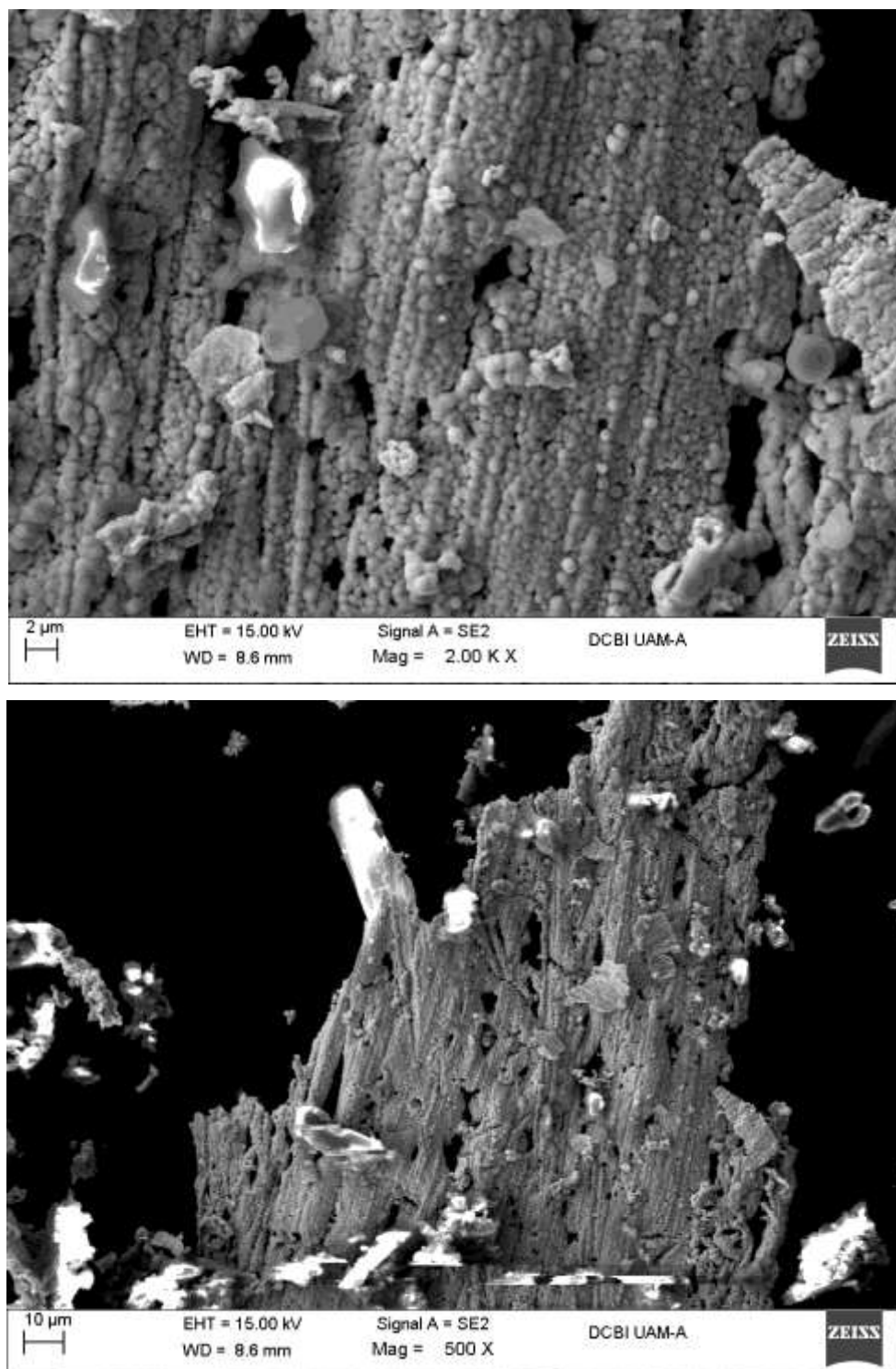
**Figura 41.** Análisis EDS del depósito anódico de la prueba SP3 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$  y un flujo de 1.5 L/min.



**Figura 42.** Micrografía SEM de la plata metálica del depósito anódico de la prueba SP3 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$  y un flujo de 1.5 L/min.



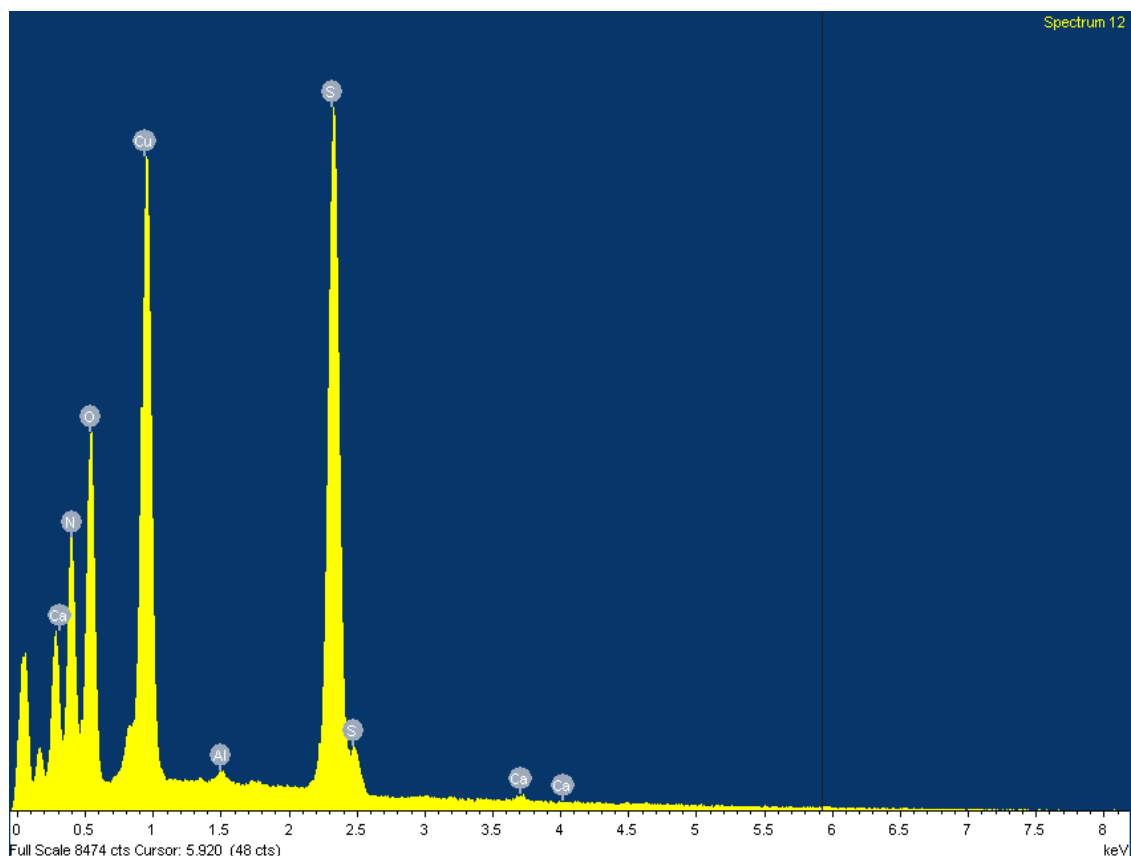
**Figura 43.** Análisis EDS del depósito anódico de la prueba SP2 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$  y un flujo de 1 L/min.



**Figura 44.** Micrografía SEM del depósito anódico de la prueba SP2 de una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$  y un flujo de 1 L/min.



Como se puede ver con todo lo anterior se logró controlar el potencial de -0.7 V vs SCE, y las condiciones de solución sintética, además se encontró un flujo adecuado para poder llevar a cabo la electrodeposición de plata sobre cátodo y ánodo, con un dicho flujo de 1.5 L/min, mostrando que a este flujo se obtiene un depósito libre de cristales del sólido resistivo de cobre.



**Figura 45.** Análisis EDS del sólido resistivo de cobre-tiourea-azufre.

En el caso del sólido resistivo de cobre-tiourea-azufre (muestra D1, Tabla 9), la cual muestra la cantidad de 27.48 %w de nitrógeno, 25.08 %w de oxígeno, 15.89 %w de azufre y 31.21 %w de cobre, sugiriendo así que es real la presencia del sólido resistivo  $[Cu_n(TU)_m](SO_4)_x \cdot H_2O$ , la cual recordando que la tiourea es un compuesto formado por nitrógeno y azufre. Por lo que en el análisis de los difractogramas de rayos-X no se pudo observar el sólido resistivo de cobre debido a que no se cuenta con el patrón adecuado. Estudios anteriores muestran hasta la propuesta del cristal que forma este

sólido resistivo, el cual ya se vio que aparece solo en el ánodo, siendo así exclusivo para un sistema de este tipo [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66].

Se realizaron los análisis de las muestras de cristales del depósito anódico (muestras tomadas de los experimentos de la sección 5.3.3) que se mencionan en la Tabla 9, utilizando un Espectrofotómetro de Infra Rojo, Región intermedia, marca Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer Perkin Elmer, Accesorio Punta de Diamante, con un barrido espectral entre número de onda de 4000 y 650.

Es importante señalar que muestras (muestras de la sección 5.3.3) tienen la misma concentración de tiourea, plata y cobre, pero radicando la diferencia en la sal de cobre, que en el caso de la muestra D3 la procedencia del compuesto de cobre, es decir del anión que lo acompaña, ya que esta muestra no contiene plata, solo tiourea y cobre metálico (alambre). En la Figura 46, se presentan los espectros de cada muestra.

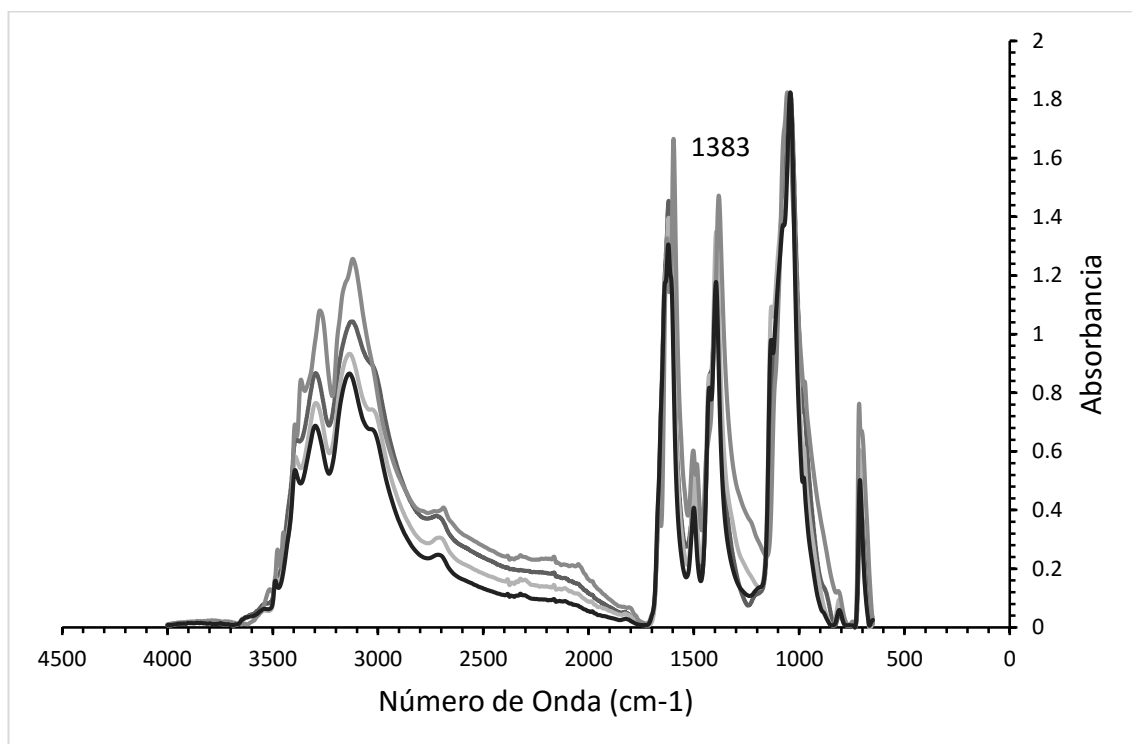
**Tabla 9.** Composición de la solución sintética precursora de la sal de cobre-tiourea-sulfato.

# Prueba	pH = 1	Solución lixivante 0.4 M	50 ppm de <i>Ag(I)</i>	900 ppm de <i>Cu(II)</i>
D1- SIM1	$H_2SO_4$	Tiourea	$AgNO_3$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
D2- SIM3			$AgNO_3$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$
D3			-----	$Cu^0$
D4- SIM4			$AgNO_3$	$CuCl_2$

Puede notarse de la figura que los picos denotados en el intervalo entre 1300 y 500, son picos característicos de los enlaces  $C - S$ ,  $C - N$  y  $N - H_2$ , que corresponden a la tiourea. El siguiente pico observable, ubicado en 1383, corresponde a enlaces del tipo  $NO_3^-$ , como lo indica la literatura [66]. En este valor de número de onda, el mayor valor de absorbancia corresponde a la muestra que no lleva cobre, mientras que las demás muestras son observables pero las vibraciones de los grupos funcionales son menores. Continuando el barrido del espectro, a números de onda en 1394, la muestra D1, que es

del cobre proveniente de sulfatos, es la que mayor vibración del grupo funcional emite [79].

Al aumentar los valores de número de onda, se pueden apreciar alrededor de 5 picos, que han sido correlacionados con los grupos siguientes:  $C-S$  y  $N-H_2$ ,  $(OH)$ ,  $NH$ . El interés del análisis de las cuatro muestras concuerda con lo informado en la literatura.



**Figura 46.** Espectro de IR para las muestras del depósito anódico con una solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1,; — D1-SIM1 (900 ppm de  $Cu(II)$  con reactivo de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 50 ppm de  $Ag(I)$ ), — D2-SIM3 (900 ppm de  $Cu(II)$  con reactivo de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ , 50 ppm de  $Ag(I)$ ), — D3 (con alambre de cobre), — D4-SIM4 (900 ppm de  $Cu(II)$  con reactivo de  $CuCl_2$ , 50 ppm de  $Ag(I)$ ).

### 5.3.6 ESTUDIO A POTENCIAL CONTROLADO DE UNA SOLUCIÓN REAL LIXIVIANTE

En este apartado se presentan los resultados obtenidos durante la electrodeposición de los metales contenidos en los desechos electrónicos que fueron previamente lixiviados

y de los cuales se obtiene la solución lixivante para el reactor utilizado en el presente trabajo. Es importante notar, que para poder utilizar el reactor se requieren utilizar 1000 mL de solución lixivante, lo cual fue logrado a partir de 100 gramos de desechos electrónicos triturados como indica en la sección de metodología; posteriormente se realizó el pretratamiento con 1 L de solución y la lixiviación, de acuerdo a las Tablas 1-3. En el pretratamiento, lixiviación y digestión, se comparó la solución real a introducir al reactor (prueba P7 de esta sección) con la solución real de la prueba P3 de acuerdo a la Tabla 1.

Las condiciones en que la solución para pretratamiento y lixivante; de la prueba P7 fue igual a las condiciones de preparación de soluciones de la prueba P3 de la sección 5.1.

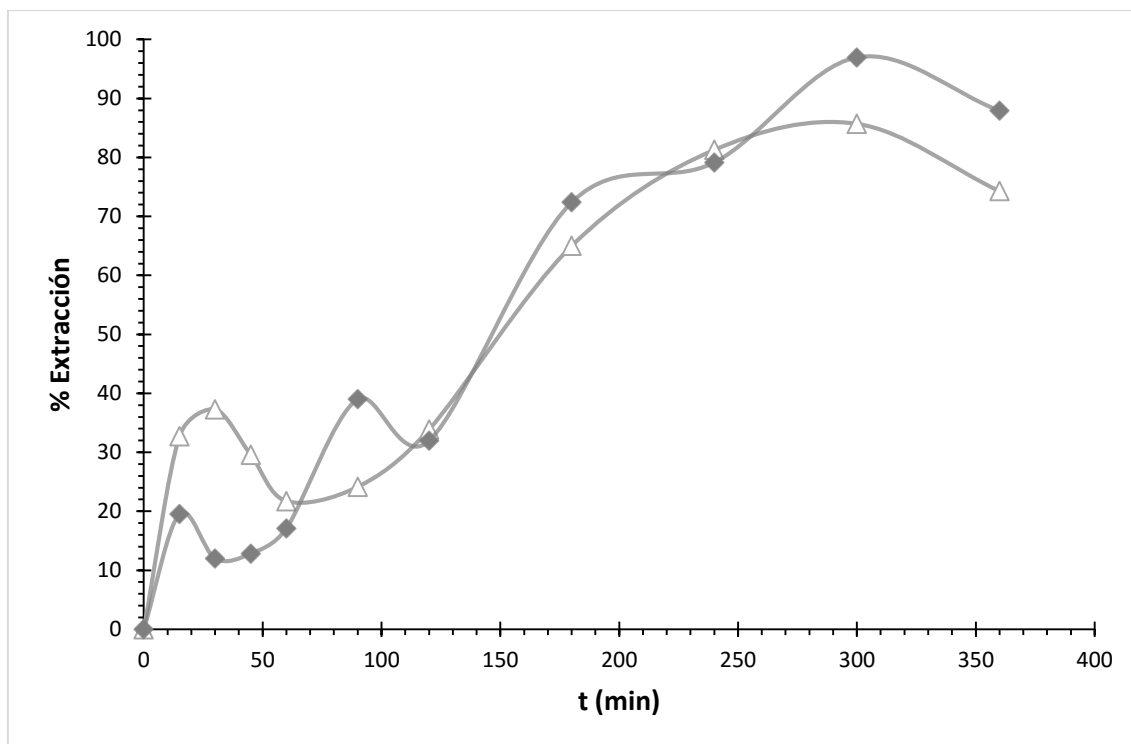
En la Tabla 10 se muestra las concentraciones de la solución de pretratamiento de una solución real, que se introdujo al reactor correspondiente a la prueba P7; la cual fue comparada con la solución real de la prueba P3 (Tabla 4 y 5, sección 5.1.1 y 5.1.2), se observa que la cantidad de cobre extraído mediante el pretratamiento, es más alta comparada con la que se obtuvo en la prueba P3 y de la misma manera la concentración de plata.

**Tabla 10.** Porcentaje de extracción de metales en el pretratamiento.

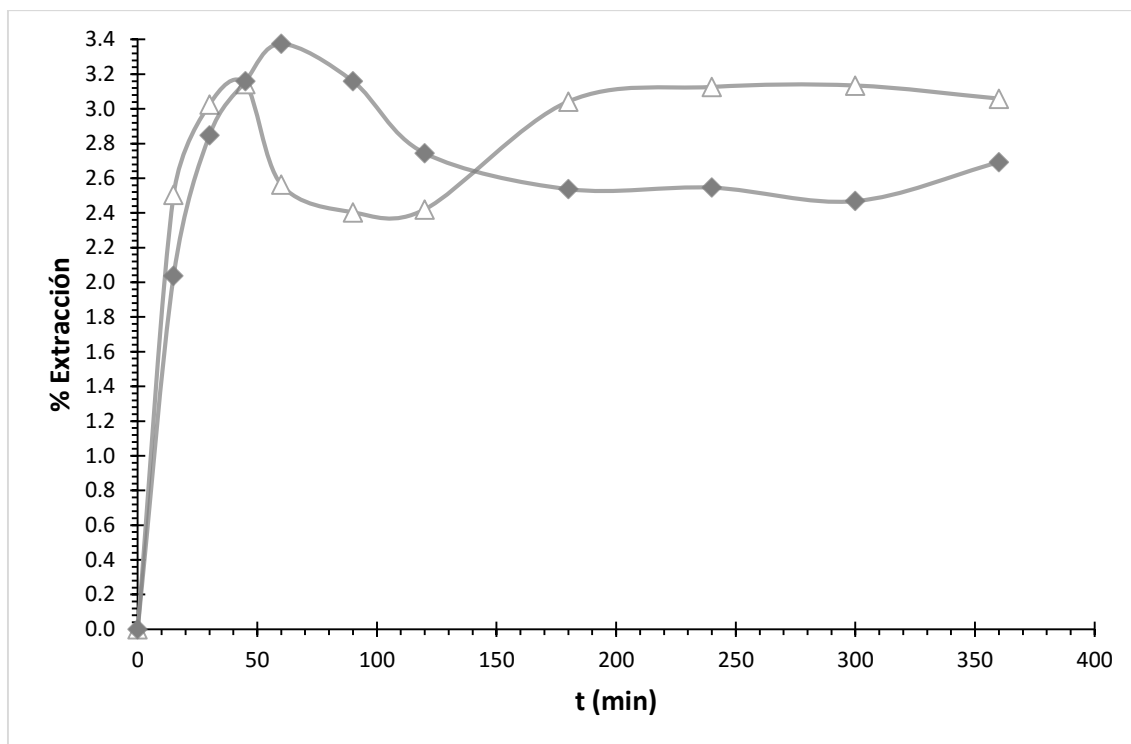
<i>#Prueba</i>	<b>% Ag</b>	<b>% Cu</b>
<i>P3</i>	0	2.4
<i>P7</i>	2.4	5.0

En la lixiviación de los desechos pretratados, se visualiza en la Figura 47 la solución real utilizada para el reactor en la prueba P7 en cuanto a la concentración de plata, la cual muestra una tendencia muy similar a la de la prueba P3, lo que indica la buena reproducibilidad del sistema.

En la Figura 48, se visualiza la tendencia del cobre en la solución lixivante, observándose un comportamiento similar en ambos sistemas, como en el caso de la plata.



**Figura 47.** Porcentaje de extracción de plata en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno; —△— P3 y —◆— P7.



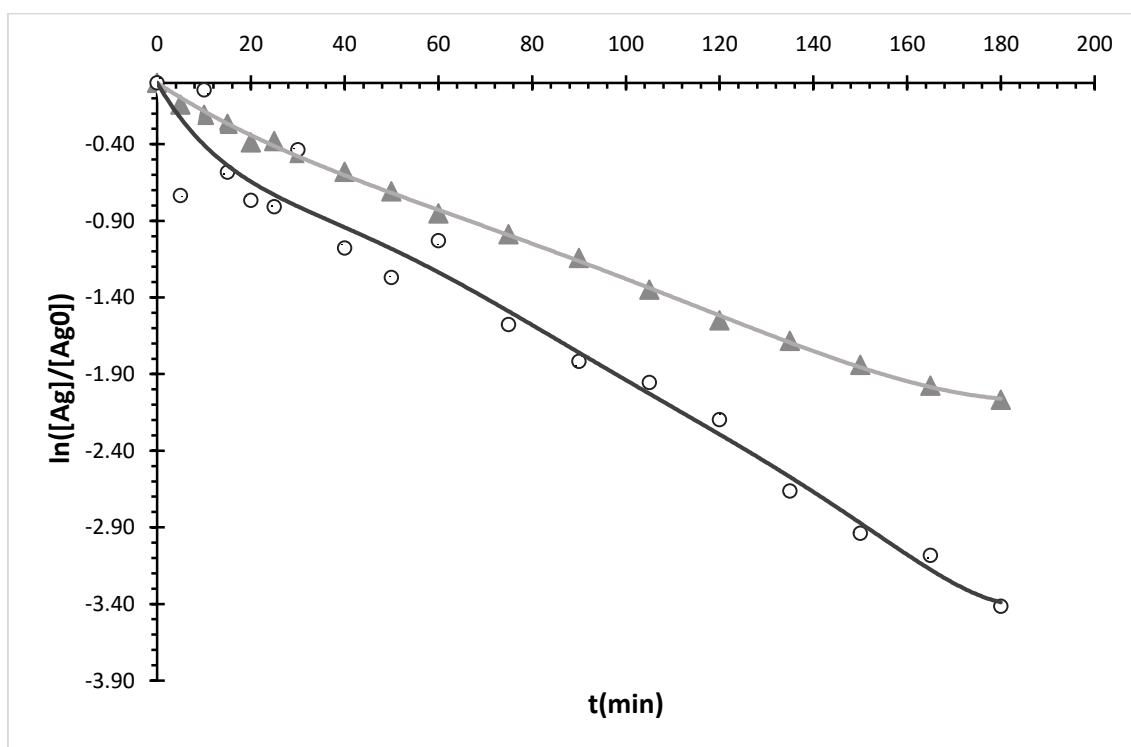
**Figura 48.** Porcentaje de extracción de cobre en la lixiviación, estas fueron preparadas con 0.4 M de tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno; —△— P3 y —◆— P7.

Para poder llevar a cabo las pruebas de una solución lixivante real se prepararon soluciones de 500 mL. Las soluciones se hicieron pasar por los dos compartimientos, anódico y catódico, se fijó un potencial de -0.7 V vs SCE de cátodo. El flujo utilizado fue de 1.5 L/min y la solución real utilizada se comparó con la solución sintética prueba SP3 de la Tabla 8, sección 5.3.4.

En este caso la solución lixivante se dejó reposar por 60 horas aproximadamente con el objeto de poder eliminar la mayor cantidad de cobre, mediante el aprovechamiento de la formación del sólido resistivo cristalino de cobre el cual se forma en un medio en reposo. Posteriormente a este tiempo se cuantificó el cobre que permaneció en la solución lixivante de 761.72 a 590.82 ppm de este metal, lo que puede inferirse que 170.91 ppm de cobre se complejaron para formar el cristal antes mencionado.

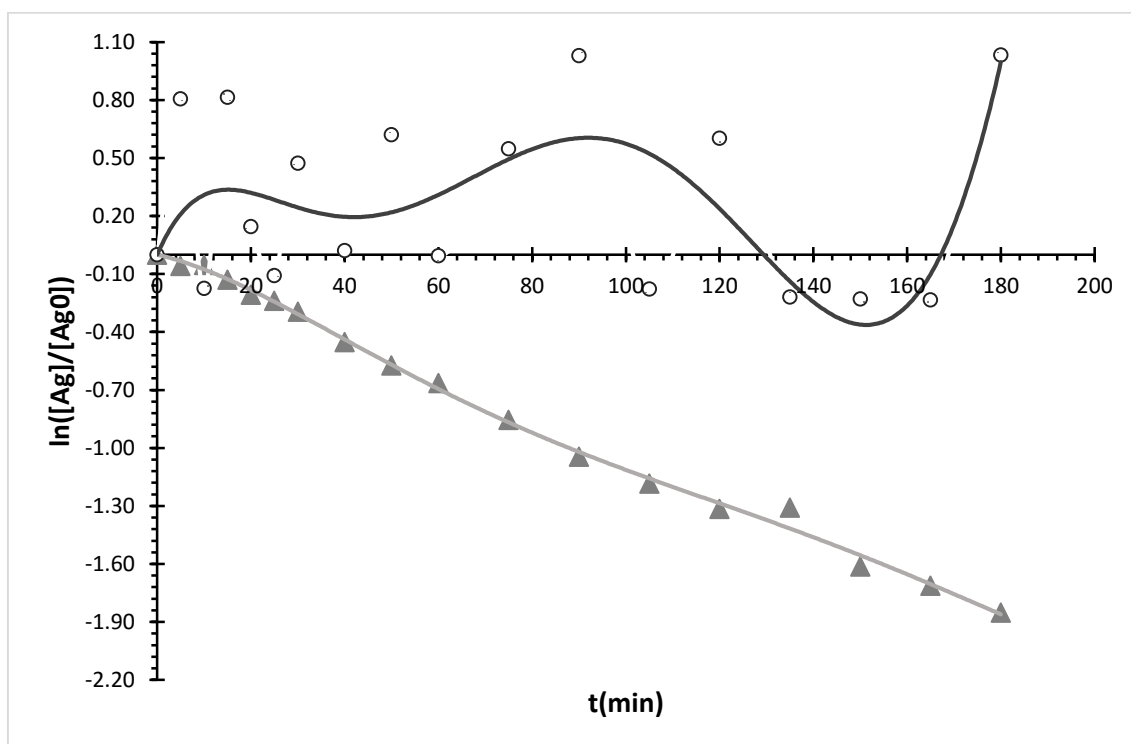
En la Figura 49 se muestra el cambio de la concentración del ion de plata en la solución real, donde el comportamiento negativo indica que se está llevando a cabo el electrodeposición (línea de tendencia SP5). En el caso de la prueba SP3(sección 5.3.4), la

cual proviene de una solución sintética, la deposición de plata es menor que en el caso de la plata presente en una solución real. Esto se puede asociar al cambio de la naturaleza de la superficie del cátodo por el depósito de plata y a la formación del sólido resistivo cristalino de cobre que puede pasivar el ánodo visto en pruebas anteriores (Figuras 49-52), lo cual impide la deposición en el ánodo. La variación inicial observada en la figura, está relacionada con el tiempo de estabilidad del reactor electroquímico.



**Figura 49.** Cambio de la concentración normalizada para el ion plata en el compartimiento catódico en función del tiempo, —▲— SP3, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —○— SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno.

En la Figura 50, se observa una tendencia oscilante para el ion plata, durante su paso en el compartimiento anódico, el cual puede ser debido a la deposición del mismo ion y su redisolución, este fenómeno puede presentarse, probablemente al sólido resistivo cristalino de cobre, que está interfiriendo con el proceso de electrodeposición de plata en el ánodo. De esta manera; para soluciones reales, el proceso de electrodeposición de plata no funciona comparado con el proceso de una solución sintética.



**Figura 50.** Cambio de la concentración normalizada para el ion plata en el compartimiento anódico en función del tiempo, —▲— SP3, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —○— SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno.

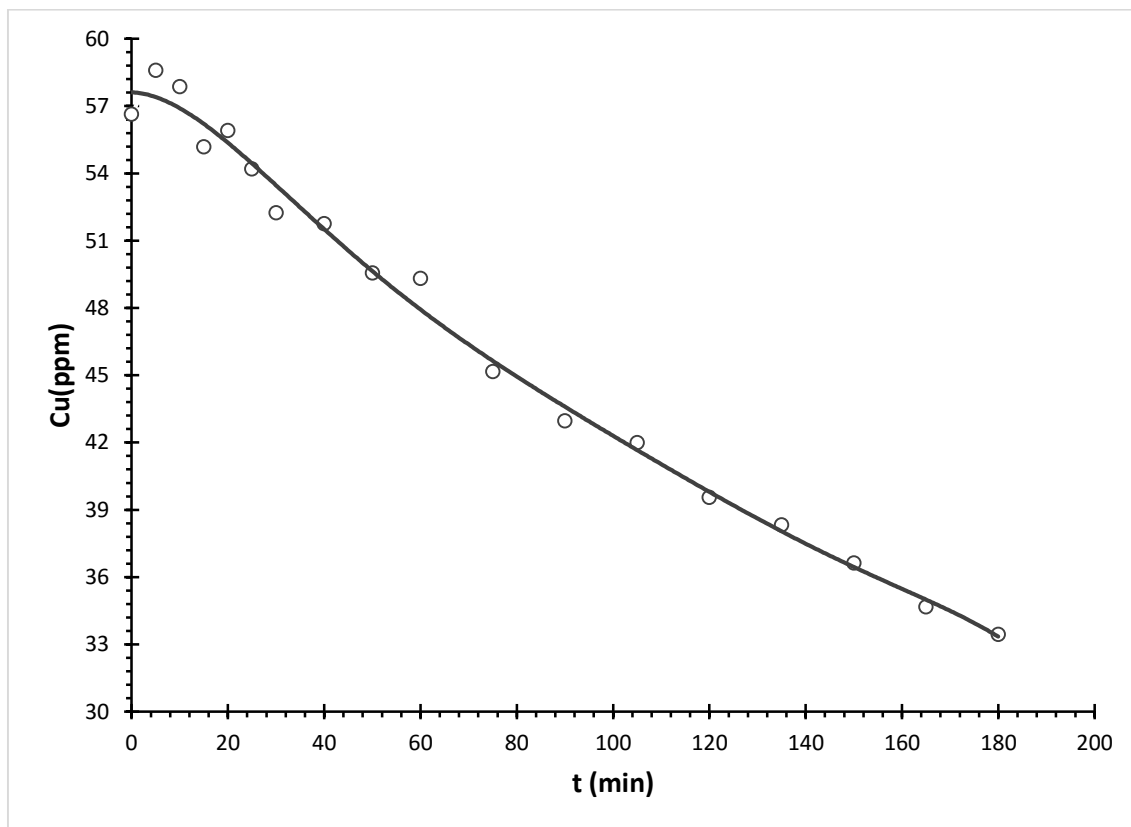
En el caso del compartimiento catódico, para el ion cobre, se visualiza en la Figura 51 que en la prueba SP5, el cobre presente en la solución disminuye indicando una deposición sobre el cátodo, siendo por lo tanto que se lleva un fenómeno de codepósito de cobre-plata en el compartimiento catódico. Para la prueba SP3 no hay cobre presente en la solución sintética utilizada, por lo que en la gráfica no se muestra.

En la Figura 52 se muestra el comportamiento anódico del ion de cobre, la cual es una tendencia prácticamente lineal y constante a lo largo del tiempo, indicando que el cobre presente en la solución no se electrodeposita, ni se disolvió la placa de cobre. En una comparación con la solución sintética, se observa que esta última favorece la oxidación de la placa de cobre debido a que no hay iones de cobre en solución.

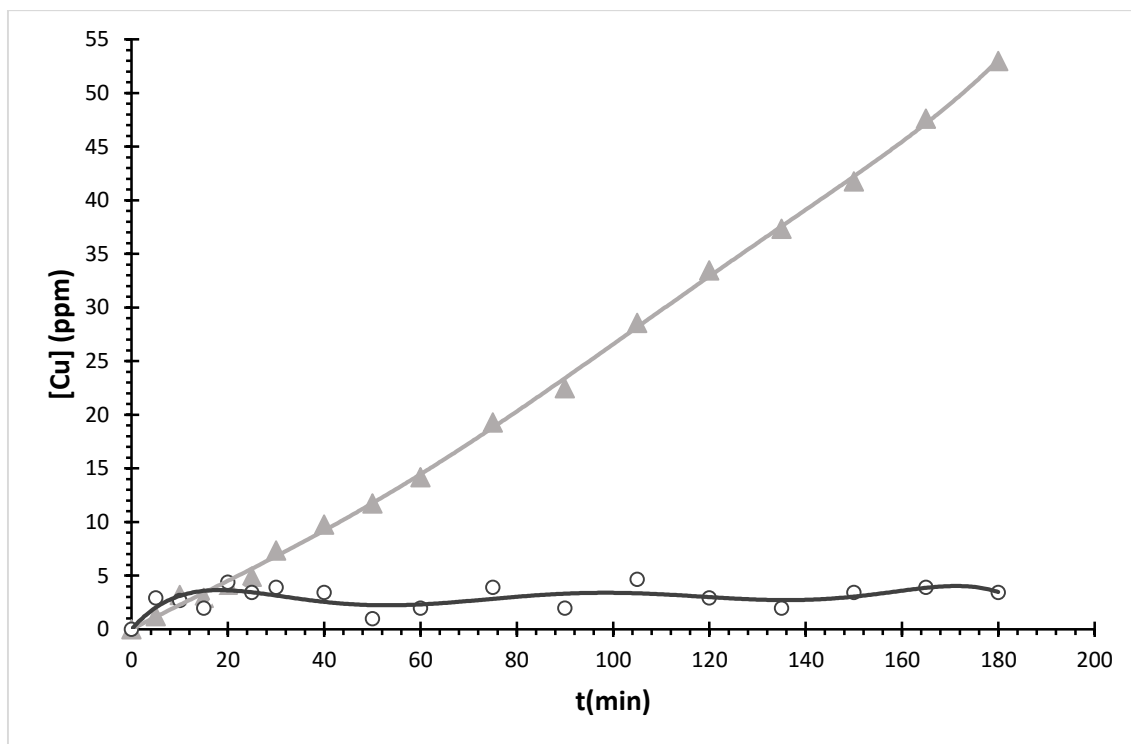
En la Figura 53 se muestra la variación del potencial de celda, siendo inicialmente un valor similar a la prueba SP3, pero con el paso del tiempo se eleva abruptamente



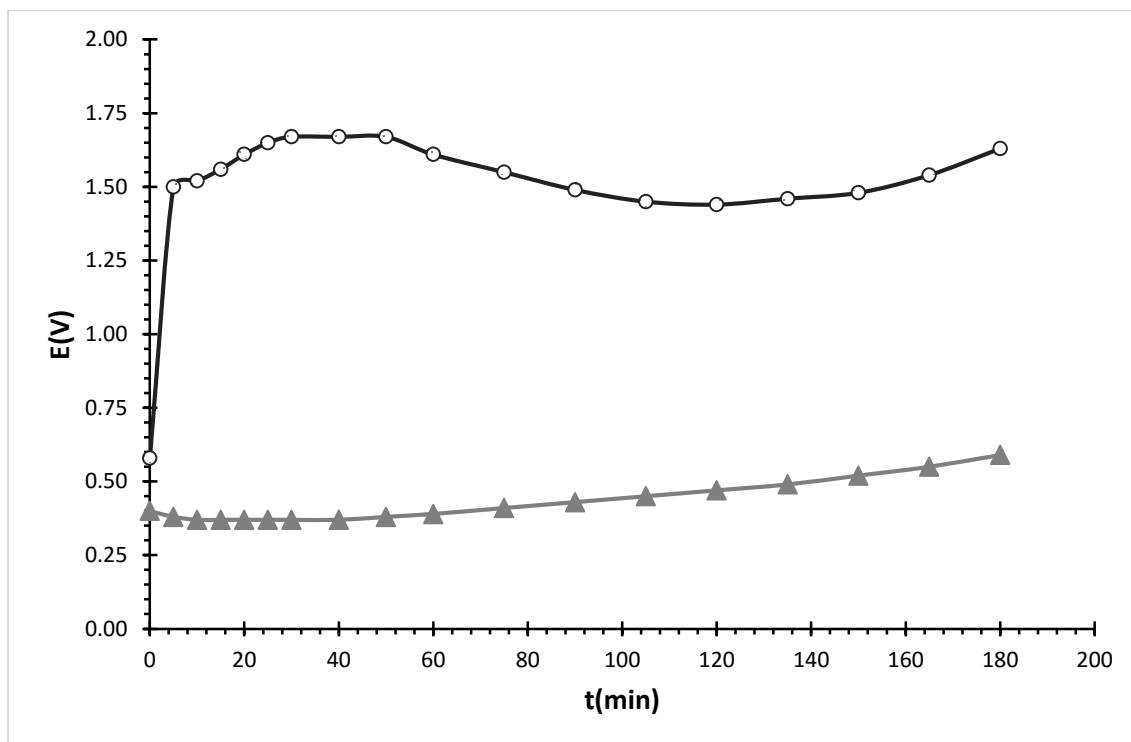
probablemente debido a la presencia de los iones cobre, pero una vez alcanzado el potencial máximo el sistema ondula suavemente.



**Figura 51.** Cambio de la concentración para el ion cobre en el compartimiento catódico en función del tiempo, —○— SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno.



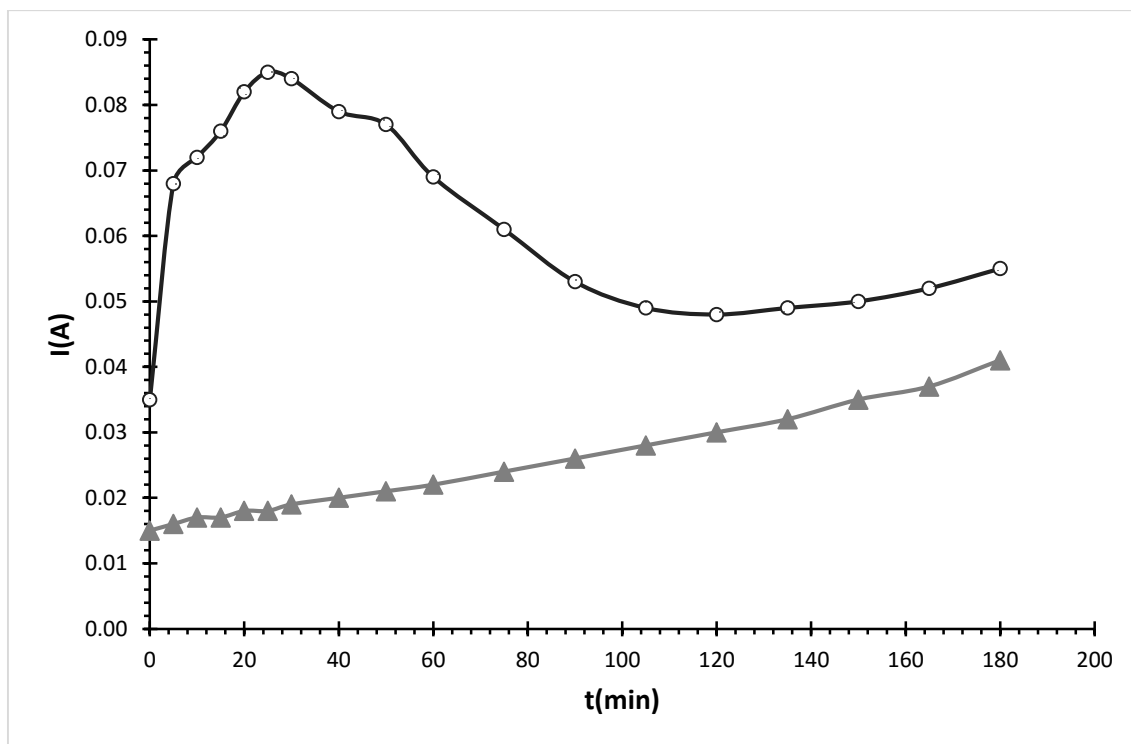
**Figura 52.** Cambio de la concentración para el ion cobre en el compartimiento anódico en función del tiempo, —▲— SP3, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; —○— SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno.



**Figura 53.** Potencial de celda en función del tiempo de electrolisis a potencial controlado, ▲ SP3, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ; ○ SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno.

La corriente de celda se eleva abruptamente al inicio debido a la presencia del ion de cobre y también posiblemente al codepósito de plata-cobre, la cual lo hace elevarse, baja la corriente debido a la disminución de la concentración de plata y además la elevación de la corriente nuevamente es debida al depósito de cobre (ver Figura 54).

Por lo tanto, en esta sección se pudo ver el comportamiento de la solución real en el reactor la cual nos indica que es posible llevar a cabo la electrodeposición de plata solo en el cátodo, ya que en el ánodo interfiere en la electrodeposición de plata el ion cobre que forma un sólido resistivo, el cual provoca la elevación de potencial de celda y corriente de celda, siendo difícil poder controlar el potencial de cátodo a los primeros 120 minutos variando  $\pm 0.02$  V vs SCE. Además, la presencia de una alta cantidad de iones cobre favorece la formación del sólido resistivo de este ion metálico.



**Figura 54.** Corriente de celda en función del tiempo de electrolisis,  $\blacktriangle$  SP3, solución sintética de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ ;  $\circ$  SP5, solución real de 0.4 M de Tiourea, pH 1, 0.09 M de peróxido de hidrógeno.

### 5.3.7 CARACTERIZACIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO ELECTROCELL

A través de los análisis presentados anteriormente, el proceso de recuperación de plata en un reactor electroquímico ha demostrado ser factible e inclusive se ha observado que es posible generar electrodepositos en ambos electrodos. Es bien sabido que los reactores tipo FM01 ofrecen ventajas importantes en cuanto a la transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo, es por eso que se determinan los coeficientes de transferencia de masa asociados al área específica que ofrece cada electrodo, a diferentes condiciones de flujo.

**Tabla 11.** Dimensiones del reactor electroquímico Electrocell por compartimiento.

Longitud del canal, L (m)	$7.962 \times 10^{-2}$
Altura del canal, l (m)	$1.363 \times 10^{-2}$

Espesor de canal, $h$ (m)	$3.072 \times 10^{-2}$
Diámetro equivalente, $d_h$ (m)	$1.8882 \times 10^{-2}$
Volumen del electrolito, $V$ ( $m^3$ )	$3.3338 \times 10^{-5}$
Área de electrodo, $A_e$ ( $m^2$ )	$2.7843 \times 10^{-3}$
Área de la sección transversal, $A_c$ ( $m^2$ )	$4.1871 \times 10^{-4}$
Longitud característica, $L_c$ (m)	$4.2201 \times 10^{-3}$

El reactor electroquímico utilizado posee las dimensiones mencionadas en la Tabla 11 y se considera que tanto el compartimiento catódico como el anódico en el reactor son iguales en dimensiones. Por otro lado, las condiciones del electrolito utilizado, se mencionan en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Condiciones del electrolito.

Temperatura, $T$ (K)	298.15
Presión, $P$ (KPa)	101.32
Densidad, $\rho$ ( $Kg/m^3$ )	1000
Viscosidad dinámica, $\mu$ ( $Kg/m\ s$ )	0.001
Viscosidad cinemática, $\nu$ ( $m^2/s$ )	$1 \times 10^{-6}$

Para poder determinar el coeficiente de transferencia de masa  $K_m$ , se calculó la pendiente de una tendencia lineal de las Figuras 34 y 35, es decir del decaimiento de la concentración de plata en función del tiempo para diferentes velocidades lineales de flujo en un reactor que funciona como un reactor por lotes y con una cinética de primer orden, utilizando la ecuación E11, de acuerdo a la discusión presentada al inicio en la sección 5.3.2.

**Tabla 13.** Coeficientes de transferencia de masa asociado al área de electrodo, para el compartimiento catódico y anódico, con soluciones sintéticas 0.4 M de Tiourea, pH 1, 50 ppm de  $Ag(I)$ .

Flujo volumétrico (L/min)	Velocidad de flujo lineal (m/s)	$K_m$ (m/s) cátodo	$K_m$ (m/s) ánodo
0.75	0.0299	$1.7840 \times 10^{-4}$	$1.3410 \times 10^{-4}$

1	0.0398	$1.1973 \times 10^{-4}$	$9.6985 \times 10^{-5}$
1.5	0.0597	$1.4847 \times 10^{-4}$	$1.2692 \times 10^{-4}$
7	0.2786	$3.1370 \times 10^{-4}$	$3.1131 \times 10^{-5}$

En la Tabla 13 se observa que hay fluctuación en cuanto al coeficiente de transferencia de masa, es decir, hay disminución del coeficiente y posteriormente se eleva. Además, se ve una similitud en los órdenes de magnitud en cuanto al compartimiento catódico y anódico solo que menores en este compartimiento, siendo que para el comportamiento anódico se presentan magnitudes de  $10^{-4}$  que puede deberse a la interferencia de la formación de los cristales del sólido resistivo de cobre.

Los valores de  $K_m$  mostrados en la Tabla 13 a diferentes velocidades de flujo, son utilizados para determinar los números adimensionales Sherwood (Sh), Smith (Sc) y Reynolds (Re).

$$Sh = \frac{K_m d_h}{D} \quad (E12)$$

$$Sc = \frac{\vartheta}{D} \quad (E13)$$

$$Re = \frac{v d_h}{\vartheta} \quad (E14)$$

Donde  $K_m$  es el coeficiente de transferencia de masa,  $d_h$  es el diámetro equivalente,  $D$  es el coeficiente de difusión de  $AgTU^+$  [25, 27, 28, 79, 80, 81, 82],  $v$  es la velocidad del fluido y  $\vartheta$  es la viscosidad cinemática.

**Tabla 14.** Números adimensionales.

Flujo volumétrico (L/min)	Velocidad de flujo lineal (m/s)	$D (m^2/s)$	Sh cátodo	Sh ánodo	Sc	Re
---------------------------	---------------------------------	-------------	-----------	----------	----	----

0.75	0.0299	$8.99 \times 10^{-11}$	$3.7471 \times 10^4$	$2.8166 \times 10^4$	$1.1123 \times 10^4$	563.6979
1	0.0398		$2.5149 \times 10^4$	$2.0370 \times 10^4$		751.5971
1.5	0.0597		$3.1184 \times 10^4$	$2.6657 \times 10^4$		1127.3957
7	0.2786		$6.5889 \times 10^4$	$6.5386 \times 10^3$		5261.1800

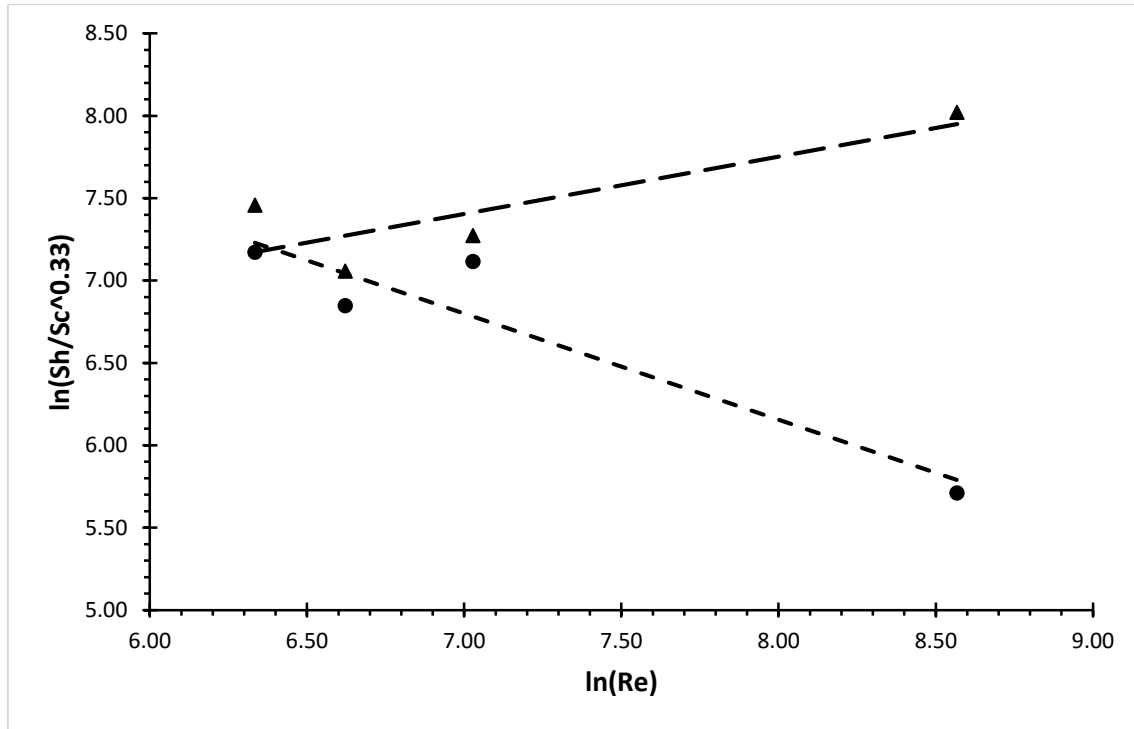
De acuerdo al número adimensional Reynols, el reactor electroquímico trabajo en régimen laminar para caudales de 0.75 a 1.5 L/min y régimen turbulento para caudales de 7 L/min, [16, 83, 84].

Cuando los coeficientes  $K_m$  son obtenidos, es posible caracterizar el transporte de masa en un reactor electroquímico utilizando la correlación siguiente.

$$Sh = aRe^b Sc^c \quad (E15)$$

Donde  $a$  es una constante de proporcionalidad,  $b$  caracteriza el régimen de flujo y  $c$  se asume que tiene un valor de 0.33 debido a las características del electrolito aquí considerado [43, 65]. Una vez evaluados los números adimensionales se trata la ecuación E15 para generar una ecuación lineal.

$$\ln\left(\frac{Sh}{Sc^c}\right) = \ln(a) + b \ln(Re) \quad (E16)$$



**Figura 55.** Correlaciones experimentales de acuerdo a la ecuación E16 para ▲ cátodo y ● ánodo,  
— — ajuste lineal de cátodo, - - - ajuste lineal de ánodo.

El intervalo de flujo de 1 a 1.5 L/min se observa (Figura 55) que hay una tendencia lineal al aumentar constantemente el  $\ln(Re)$  en el cátodo, nos dice que hay presencia de solo un régimen de flujo, es decir, hay presencia de un régimen laminar a flujos de 0.75 a 0.99 L/min y a 1 a 1.5 L/min hay un régimen laminar no desarrollado debido a que se acerca a la transición entre laminar y turbulento, además a 7 L/min hay un completo régimen turbulento. En el caso del ánodo hay presencia de un aumento y disminución del  $\ln(Sh/Sc^{0.33})$  siendo que hay la presencia de un régimen de flujo laminar no desarrollado y turbulento como se mencionó en el caso del compartimiento anódico. Con lo anterior es posible establecer los valores de las constantes a y b para cátodo y ánodo.

$$\ln\left(\frac{Sh}{Sc^{0.33}}\right) = 4.9685 + 0.348\ln(Re) \quad \text{Cátodo} \quad (E17)$$

$$Sh = 143.811Re^{0.348}Sc^{0.33} \quad \text{Cátodo} \quad (E18)$$



$$\ln\left(\frac{Sh}{Sc^{0.33}}\right) = 11.316 - 0.645\ln(Re) \quad \text{Ánodo} \quad (E19)$$

$$Sh = 82.1251 \times 10^3 Re^{-0.645} Sc^{0.33} \quad \text{Ánodo} \quad (E20)$$

En cuanto a la tendencia a flujos de 0.75 a 1.5 L/min, se puede proponer que el depósito de Ag se lleva de la misma manera tanto en ambos electrodos, es decir en los dos casos se encuentra limitada por el transporte de masa. Como se puede observar en las ecuaciones E17 – E20 los factores  $a$  y  $b$  para cátodo y ánodo son diferentes, además para cátodo son menores que para ánodo posiblemente debido a la formación de los cristales del sólido resistivo de cobre mencionado anteriormente y al depósito de cobre proveniente del mismo electrodo la cual se lleva al mismo tiempo que la de plata.

## 5.4 MODELADO DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO ELECTROCELL

El modelo propuesto en este trabajo para simular los resultados experimentales obtenidos consideró inicialmente, las ecuaciones de Navier-Stokes que asumen flujo turbulento. Se utilizó el programa de COMSOL para simular el sistema propuesto, en el cual se establece el reactor como una caja rectangular sin considerar el ánodo y el cátodo, debido a que en primera instancia era necesario observar los perfiles de velocidad y de presión, en el sistema. Esto se debe a que las caídas de presión en este tipo de reactores electroquímicos, influyen fuertemente en los cambios en los potenciales de celda. Por otro lado, un flujo turbulento puede indicar una disipación de la energía, motivo por el cual se seleccionó el modelo de Turbulencia tipo  $\kappa$ - $\epsilon$ .

Los resultados experimentales indicaron que la placa catódica muestra un perfil de líneas que se acentúan hacia los lados de la placa, en el área expuesta, lo cual puede indicar que el gradiente de presiones es mayor en la pared sólida del reactor. En este caso, el modelo de turbulencia arriba mencionado fue modificado y se tomó en cuenta los efectos que hay en las paredes del sólido, las cuales son distintas al centro de la placa.

Las simulaciones realizadas requieren de un estudio más profundo, debido a que los resultados obtenidos son poco satisfactorios respecto a la experimentación realizada. Esto se asocia a distintas suposiciones realizadas, que a continuación se describen:

- La solución problema contiene plata y cobre y las especies químicas que se pueden formar termodinámicamente con la tiourea son al menos cinco con la plata, lo cual en el modelo sólo se considera el complejo de plata más estable.
- Los resultados experimentales indicaron que las especies de plata se encuentran tanto en el ánodo como en el cátodo, mientras que en el modelo se asumió que la plata sólo se obtenía en el cátodo.
- La formación de una especie de cobre y plata en forma de óxido se observó en SEM y a través de IR en la placa anódica, en tanto que, en modelo, ésta especie esta fuera de consideración del mismo.
- Respecto al modelo, sólo se propuso inicialmente una caja sin ánodo ni cátodo, para estimar gradientes de presión y perfiles de velocidad.
- Los modelos de turbulencia elegidos son adecuados para el sistema; sin embargo, al introducir la sección electroquímica, es decir el módulo que considera la reducción de plata solamente, la simulación es compleja.
- Una de las suposiciones del modelo importantes indica que el número de Reynolds debe ser siempre suficientemente alto, lo cual fuera del reactor puede cumplirse, sin embargo, el monitoreo del mismo es complejo dentro de éste.

Los puntos mencionados anteriormente indican que para realizar las simulaciones del modelo utilizado requiere de mayor cantidad de tiempo de análisis de parámetros motivo por el cual se propone como trabajo futuro.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se utilizó material electrónico de desecho y se realizaron pretratamientos y lixiviaciones para obtener la mayor cantidad de plata soluble, además por la alta concentración de cobre existente después de que se realizó los pretratamientos a los desechos electrónicos, se demostró que la concentración de cobre afecta de manera considerable a la extracción de metales preciosos debido a que el cobre puede competir por la tiourea; en el caso del pretratamiento se logró extraer hasta el 2.4 % de cobre, el 21.8 % de hierro y nada de plata con una composición de solución de pretratamiento de 1 M de  $H_2SO_4$  y 0.05 M de peróxido de hidrógeno. En el caso de la lixiviación las mejores condiciones para solubilizar la plata son una solución de 0.4 M de Tiourea, pH 1 y 0.09 M de  $H_2O_2$ , logrando extraer de los desechos electrónicos hasta 50 ppm de plata soluble.

Las soluciones lixiviantes se utilizaron para aplicar las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría a las soluciones de lixiviación. Para llevar a cabo estas técnicas se utilizaron electrodos de trabajo de carbón vítreo, acero inoxidable y titanio, siendo el titanio desplaza el potencial de reducción de hidrógeno a potenciales

más negativos, no presenta actividad electroquímica notable que pudiera enmascarar los procesos óxido-reductor de plata, con respecto a los demás electrodos y se determinó que el potencial de -0.7 V vs SCE es el valor en que se observó la reducción de plata sobre un electrodo de titanio. Para determinar el tipo de proceso desarrollado durante la electrodeposición se implementó la cronoamperometría y tomando solo los datos de corriente vs potencial se observa la presencia de tres procesos que se desarrollan utilizando el electrodo de titanio, donde se muestra una primera tendencia prácticamente lineal la cual nos habla de que en ese intervalo de potencial se lleva a cabo probablemente el electrodeposición de plata en potenciales de -0.6 a -0.75 V vs SCE. El segundo proceso presente es probablemente el codeposición de cobre y plata en potenciales de -0.775 a -0.9 vs SCE, el tercer proceso mostrado es correspondiente al depósito metálico de cobre en potenciales de -0.925 a -1.1 V vs SCE.

Las pruebas de lixiviación permitieron determinar la composición de la solución sintética la cual está compuesta por 0.4 M de Tiourea, pH 1 con  $H_2SO_4$ , 50 ppm de  $Ag(I)$ , 900 ppm de  $Cu(I)/Cu(II)$ . La realización de los diagramas tipo Pourbaix, con 0.4 M de Tiourea, pH 1 con ácido sulfúrico, 50 ppm de  $Ag(I)$ , muestran que existe un equilibrio entre la cantidad de tiourea y la formación de DSFA, el cual, si se rompe este equilibrio se puede formar el polvo blanco sobre el ánodo. Además, muestra que es posible depositar tanto en cátodo como en ánodo plata metálica, experimentalmente estos dos intervalos de potencial fueron puestos en el reactor electroquímico.

La deposición de plata se realizó en un reactor tipo Electrocell de placas paralelas, donde el cátodo está compuesto por una placa de titanio y el ánodo de una placa de cobre, a potencial de -0.7 V vs SCE. Se utilizó en el sistema una membrana aniónica que separa el compartimiento catódico y anódico, manteniendo la misma configuración del reactor, además se introdujeron diferentes sales de cobre, como lo son sulfato, nitrato, cloruro y una solución sintética sin iones de cobre; este experimento mostró mejor comportamiento, pero aun así se presentó un sólido resistivo cristalino blanco sobre el ánodo en los casos donde había presencia de cobre y bajo depósito de plata en el cátodo; en el experimento donde no hay cobre se observó un depósito de plata mayor en el cátodo con respecto a las anteriores y en el ánodo también hubo presencia de plata metálica, por lo cual se supone que la presencia de cobre provoca un bajo depósito de plata sobre el cátodo y además la formación de una película resistiva sobre el ánodo.

Se demostró que es posible depositar electroquímicamente plata metálica en cátodo y ánodo siempre y cuando el potencial en el cátodo se mantenga en -0.7 V vs SCE y la configuración del reactor sea de cátodo de titanio y ánodo de cobre, 1.5 L/min y con membrana aniónica. Este fenómeno concuerda con las predicciones termodinámicas plasmadas en el diagrama tipo Pourbaix construido y presentado en este trabajo.

El sólido resistivo cristalino blanco presente en los experimentos de electrodeposición fue analizado por SEM, XDR e IR, los cuales permitieron identificar al sólido resistivo cristalino de composición cobre-sulfato-tiourea  $[Cu_n(TU)_m](SO_4)_x \cdot H_2O$ , mismo que ya ha sido reportado en la literatura. La formación de este sólido depende fuertemente de la concentración de cobre presente y también de la velocidad del fluido en el interior del reactor.

Se realizó una prueba en el reactor en la cual se introdujo una solución real lixivante donde el potencial de cátodo -0.7 V vs SCE y la configuración del reactor sea de cátodo de titanio y ánodo de cobre, 1.5 L/min y con membrana aniónica. Los resultados indican que hay baja concentración de plata depositada y nuevamente el sólido resistivo cristalino de cobre sobre el ánodo. Esto corrobora que la presencia de cobre afecta considerablemente este proceso.

## ANEXO A

Constantes de formación utilizadas por el programa Medusa, log K.

$Ag^+ + TU \leftrightarrow AgTU^+$	7.59
$Ag^+ + 2TU \leftrightarrow AgTU_2^+$	10.35
$Ag^+ + 3TU \leftrightarrow AgTU_3^+$	12.87
$Ag^+ + 4TU \leftrightarrow AgTU_4^+$	13.57
$2Ag^+ + 3TU \leftrightarrow Ag_2TU_3^+$	20.70
$Cu^+ + TU \leftrightarrow CuTU^+$	11.00
$Cu^+ + 2TU \leftrightarrow CuTU_2^+$	12.30
$Cu^+ + 3TU \leftrightarrow CuTU_3^+$	14.30
$Cu^+ + 4TU \leftrightarrow CuTU_4^+$	15.10

Potenciales estándar ( $E^0$ ) utilizadas en las etapas de oxidación de la tiourea.

$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag^0$	0.800
$Cu^+ + e^- \leftrightarrow Cu^0$	0.520
$Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$	0.159
$2CS(NH_2)_2 \leftrightarrow NH_2C(NH)SSC(NH)(NH_2) + 2H^+ + 2e^-$	0.420
$NH_2C(NH)SSC(NH)(NH_2) \rightarrow 2CS(NH_2)_2 + S^0 + CN \cdot NH_2$	0.500
$S^0 + 4H_2O \rightarrow HSO_4^- + 7H^+ + 7e^-$	- 0.339
$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$	- 2.980

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, Á. Imre-Locaci y P. Ilea, «Copper recovery and gold enrichment from waste printed circuit boards by mediated electrochemical oxidation.,» *Journal of Hazardous Materials.*, vol. 273, pp. 215-221, 2014.
- [2] Y. J. Park y D. J. Fray, «Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards.,» *Journal of Hazardous Materials.*, vol. 164, pp. 1152-1158, 2009.
- [3] P. P. M. H., V. H. M. y B. A. M., «Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones.,» *Waste Management.*, vol. 34, pp. 475-482, 2014.
- [4] INEGI, «Sectores economicos, metales preciosos.,» 2012-2014. [En línea]. Available: <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/temas/default.aspx?s=est&c=23824>. [Último acceso: Julio 2014].
- [5] V. E. Reyes Cruz, «Recuperación selectiva de "doré" (Au-Ag) de disoluciones provenientes de la lixiviación de minerales, utilizando un reactor electroquímico FM01-LC.,» México, D.F., 2002.
- [6] V. Reyes-Cruz, I. González y M. T. Oropeza, «Electro-recovery of gold and silver from a cyanide leaching solution using a three-dimensional reactor.,» *Electrochemical Acta.*, vol. 49, pp. 4417-4423, 2004.
- [7] J. R. Parga, J. L. Valenzuela y F. Cepeda T., «Pressure Cyanide Leaching for Precious Metals Recovery.,» *Aqueous Processing.*, pp. 43-47, 2007.

- [8] W. J. Hall y P. T. Williams, «Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards.,» *Resources Conservation and Recycling.*, vol. 51, pp. 691-709, 2007.
- [9] L. Jing-ying, X. Xiu-li y L. Wen-quan, «Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones.,» *Waste Management.*, vol. 32, pp. 1209-1212, 2012.
- [10] A. R. Alonso Gómez, J. A. Cervantes Escamilla , P. Mendoza Muñoz y M. F. Ortiz Garcíá, «Diseño de una planta de extracción de oro y plata por lixiviación con tiosulfato, extracción por solventes y electrodeposición.,» Proyecto Terminal de Ingeniería Química, UAM-I, México, D.F., 2001.
- [11] I. Giron Bautista , M. E. Poisot Díaz y F. Rodriguez Hernández, «Extracción de oro y plata por lixiviación en soluciones de tiourea electro-oxidada.,» Proyecto Terminal de Ingeniería Química, UAM-I, México, D.F..
- [12] C. López Escutia, «Lixiviación de plata a partir de concentrados sulfurados con tiourea electro-oxidada.,» Tesis de Maestría en Ingeniería Química, UAM-I, México, D.F..
- [13] A. R. Alonso Gómez, «Electroseparación selectiva de plata a partir de soluciones amoniacaes de tiosulfato.,» Tesis de Doctorado en Ciencias de Ingeniería Química, UAM-I, México, D.F., 2007.
- [14] R. M. Luna-Sánchez, I. González y G. T. Lapidus, «An integrated approach to evaluate the leaching behavior of silver from sulfide concentrates.,» *Journal of Applied Electrochemistry.*, vol. 32, pp. 1157-1165, 2002.
- [15] X. Sun, C. Guan y K. N. Han, «Electrochemical Behavior of the Disolution of Gold-Silver Alloys in Cyanide Solutions.,» *Metallurgical and Materials Transactions B.*, vol. 27B, pp. 355-361, 1996.



- [16] V. Reyes-Cruz, C. Ponce-de-León, I. González y M. T. Oropeza, «Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions.,» *Hydrometallurgy.*, vol. 65, pp. 187-203, 2002.
- [17] V. Reyes Cruz, M. T. Oropeza, I. González y C. Ponce-de-León, «Electrochemical recovery of silver from cyanide leaching solutions.,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, pp. 473-479, 2002.
- [18] J. B. Hinskey y V. M. Sanchez, «Mechanistic and kinetic aspects of silver dissolution in cyanide solutions.,» *Journal of Applied Electrichemistry.*, vol. 20, pp. 479-487, 1990.
- [19] G. Senanayake, «The cyanidation of silver metal: Review of Kinetics and reaction mechanism.,» *Hydrometallurgy.*, vol. 81, pp. 75-85, 2006.
- [20] G. T. Lapidus Lavine, «Modelado matemático de la lixiviación de argentita con sulfato ferrico y tiourea.,» Tesis de Doctorado en Ciencias de Ingeniería Química, UAM-I, México, D.F..
- [21] B. H. Loo, «Molecular orientation of thiourea chemisorbed on copper and silver surfaces.,» *Chemical Physycs Letters.*, vol. 89, n° 4, pp. 346-350, 1982.
- [22] G. I. Lacconi y A. Macagno, «Electrochemical study of thiourea in relation to the silver electrodeposition process.,» *Electrochemical Acta*, vol. 39, n° 17, pp. 2605-2610, 1994.
- [23] M. E. Poisot Díaz, «Estudio de los factores que afectan el proceso de electrodeposición de oro a partir de soluciones de tiourea en un reactor tipo filtro prensa.,» Tesis de Doctorado en Ciencias de Ingeniería Química, UAM-I, México, D.F., 2010.
- [24] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari y E. Drioli, «Effect of thiourea on the facilitated transport of silver and copper using a crown ether as

carrier.,» *Separation and Purification Technology*, Vols. %1 de %222-23, pp. 571-581, 2001.

- [25] P. W. Preisler y L. Berger, «Oxidation-Reduction Potentials of Thiol-Dithio Systems: Thiourea-Formamidine Disulfide.,» vol. 69, pp. 322-325, 1947.
- [26] Y. Hu, J. Feng, Y. Li, Y. Sun, L. Xu, Y. Zhao y Q. Gao, «Kinetic study on hydrolysis and oxidation of formamidine disulfide in acid solutions.,» *Science China, Chemistry*, vol. 55, nº 2, pp. 235-241, 2012.
- [27] T. Groenewald, «Electrochemical studies on gold electrodes in acid solutions of thiourea containing gold (I) thiourea complex ions.,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 5, pp. 71-78, 1975.
- [28] J. Li y J. D. Miller, «Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant.,» *Hydrometallurgy*, vol. 63, pp. 215-223, 2002.
- [29] Z. Gamiño Arroyo, J. R. Galván Cabrera, L. E. Sánchez Cadena, I. Cano Rodríguez, M. Stambouli y M. Avila Rodríguez, *Recuperación de plata de soluciones de tiourea: Diseño de Proceso..*
- [30] Z. D. Stankovic y M. Vukovic, «The influence of thiourea on kinetic parameters on the cathodic and anodic reaction at different metals in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.,» *Electrochimica Acta*, vol. 41, nº 16, pp. 2529-2535, 1996.
- [31] M. E. Poisoit Díaz, «Estudio de la naturaleza de la electrodeposición de metales preciosos en funcion de la composición de soluciones complejas de tiourea.,» Tesis de Maestría en Ciencias de Ingeniería Química, UAM-I, México, D.F., 2006.
- [32] P. C. Gupta, «Analytical Chemistry of thiocarbamides I. Quantitative Determination of Thiourea.,» pp. 412-431, 1963.

- [33] D. Liang, Z. Liu, R. D. Hilty y G. Zangari, «Electrodeposition of Ag-Ni films from thiourea complexing solutions,» *Electrochemical Acta*, vol. 82, pp. 82-89, 2012.
- [34] M. Hoffmann y J. O. Edwards, «Kinetics and Mechanics of the Oxidation of Thiourea and N-N'-Dialkylthioureas by Hydrogen Peroxide,» *Inorganic Chemistry*, vol. 16, n° 12, pp. 3333-3338, 1997.
- [35] J. Wang, *Analytical Electrochemistry.*, Third ed., New Jersey: Wiley-VCH, 2006.
- [36] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry.*, Primera. ed., Elsevier, 2007.
- [37] B. B. Damaskin y O. A. Petri, *Fundamentos de la electroquímica teórica.*, Madrid: MIR Moscú, 1981.
- [38] P. Trinidad y F. C. Walsh, «Hydrodynamic behavior of the FM01-LC reactor,» *Electrochimica Acta.*, vol. 41, n° 4, pp. 493-502, 1996.
- [39] J. A. Delgadillo, R. Enciso, C. Ojeda y I. Rodríguez, «A comparative study of the turbulence-closure model for a FM01-LC electrochemical reactor,» *International Journal of Electrochemical Science.*, vol. 7, pp. 2065-2076, 2012.
- [40] C. Bengoa, A. Montillet, P. Legentilhomme y J. Legrand, «Flow visualization and modeling of a filter-press type electrochemical reactor,» *Journal of Applied Electrochemistry.*, vol. 27, pp. 1313-1322, 1997.
- [41] M. E. Poisot Díaz, I. González y G. T. Lapidus, «Electrodeposition of a Silver-Gold Alloy (DORÉ) from Thiourea Solutions in the Presence of Other Metallic Ion Impurities,» *Hydrometallurgy.*, vol. 93, pp. 23-29, 2008.
- [42] G. Trejo Córdova, A. Rojas Hernández y M. T. Ramírez Silva, *Diagramas de zonas de predominio aplicados al Análisis Químico.*, Primera. ed., D.F.: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa., 1993.

- [43] F. F. Rivera Iturbe, «Modelado y caracterización de un reactor electroquímico de flujo FM01-LC con electrodos tridimensionales estructurados.,» Tesis de Doctorado en Ciencias de Ingeniería Química, UAM-I, México, 2011.
- [44] Á. Frías-Ferrer, I. Tudela, O. Louisnard, V. Sáez, M. D. Esclapez, M. I. Díez-García, P. Bonete y J. González-García, «Optimized design of and electrochemical filter-press reactor using CFD methods,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 169, pp. 270-281, 2011.
- [45] C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond y D. Rosinson, «Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 22, pp. 613-619, 1992.
- [46] L. H. Mustoe y A. A. Wragg, «Concentration-time behavior in a recirculating electrochemical reactor system using a dispersed plug-flow model.,» *Journal of Applied electrochemistry.*, vol. 8, pp. 467-472, 1978.
- [47] L. Vázquez, A. Alvarez-Gallegos, F. Z. Sierra, C. Ponce de León y F. C. Walsh, «CFD evaluation of internal manifold effects on mass transport distribution in a laboratory filter-press flow cell.,» *Journal of Applied Electrochemistry.*, vol. 43, pp. 453-465, 2013.
- [48] P. Trinidad, C. Ponce de León y F. C. Walsh, «The application of flow dispersion models to the FM01-LC laboratory filter-press reactor,» *Electrochemical Acta*, vol. 52, pp. 604-613, 2006.
- [49] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, fundamentals and applications.*, segunda. ed., John Wiley and Sons. Inc., 2001.
- [50] J. M. Pingarrón Carrazón y P. Sánchez Batanero, *Química electroanalítica, Fundamentos y aplicaciones.*, España: Síntesis, S.A., 1999.

- [51] J. Vazquez-Arenas y M. Pritzker, «How to relate experiments and theory of electrochemistry? Linear sweep voltammetry for the reduction of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,» *Education for chemical engineers*, vol. 5, pp. e78-e86, 2010.
- [52] J. Vazquez-Arenas, «Experimental and modeling analysis of the formation of cuprous intermediate species formed during the copper deposition on a rotating disk electrode,» *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 3550-3559, 2010.
- [53] J. Vazquez-Arenas, M. Pritzker y M. Fowler, «Kinetic and hydrodynamic implication of 1-D and 2-D models for copper electrodeposition under mixed kinetic-mass transfer control,» *Electrochimica Acta*, vol. 89, pp. 717-725, 2013.
- [54] I. Puigdomenech, «Chemical Equilibrium Software,» [En línea]. Available: [www.kemi.kth.se/medusa/](http://www.kemi.kth.se/medusa/). [Último acceso: Mayo 2015].
- [55] N. I. o. S. a. Technology, «NIST Standard Reference Database 46,» [En línea]. Available: <http://www.nist.gov/srd/nist46.cfm>. [Último acceso: 2015].
- [56] C. Inc., «Comsol Multiphysics Modeling Software,» [En línea]. Available: [www.comsol.com](http://www.comsol.com).
- [57] O. N. Shevtsova, R. Y. Bek, A. G. Zelinskii y A. A. Vais, «Anodic behavior of gold in acid thiourea solutions: A cyclic voltammetry and quartz microgravimetry study,» *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 42, n° 3, pp. 239-244, 2006.
- [58] T. Navrátil, S. Sebková y M. Kopanica, «Voltammetry of lead cations on a new type of silver composite electrode in the presence of other cations,» *Analytical and Bionanalytical Chemistry*, vol. 379, pp. 294-301, 2004.
- [59] A. R. Alonso, G. T. Lapidus y I. González, «A strategy to determine the potential interval for selective silver electrodeposition from ammoniacal thiosulfate solutions,» *Hydrometallurgy*, vol. 85, pp. 144-153, 2007.

- [60] M. Cruz-Díaz, F. F. Rivera, E. P. Rivero y I. González, «The FM01-LC reactor modeling using axial dispersion model with a reaction term coupled with a continuous tank (CST).», *Electrochimica Acta*, vol. 63, pp. 47-54, 2012.
- [61] M. Griffiths y C. Ponce de León, «Mass transport in the Rectangular Channel of a Filter-Press Electrolyzer (the FM01-LC Reactor).», *AIChE Journal*, vol. 51, n° 2, pp. 682-687, 2005.
- [62] U. M. López-García, J. C. Olvera, F. Castañeda, P. E. Hidalgo, H. Ruíz y G. Orozco, «The hydrodynamic behavior of a parallel-plate electrochemical reactor.», *Fuel*, vol. 110, pp. 162-170, 2013.
- [63] D. Szánto, P. Trinidad y F. Walsh, «Evaluation of carbon electrodes and electrosynthesis of coumestan and catecholamine derivates in the FM01-LC electrolyser.», *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 28, pp. 251-258, 1998.
- [64] C. Bengoa, A. Montillet, P. Legentilhomme y J. Legrand, «Characterization and modeling of the hydrodynamic behavior in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell by direct flow visualization and residence time distribution.», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 39, pp. 2199-2206, 2000.
- [65] E. P. Rivero, F. F. Rivera, M. R. Cruz-Díaz, E. Mayen y I. González, «Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient.», *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, pp. 1969-1978, 2012.
- [66] H. C. Mruthunjaya y A. R. Vasudeva Murthy, «Oxidation of Coordinated Thiourea in Copper(I)-Thiourea Complexes by Copper(II)-Perchlorate in Acetonitrile.», *Analytical Chemistry*, pp. 186-188, 1968.

- [67] R. C. Bott, G. A. Bowmaker, C. A. Davis, G. A. Hope y B. E. Jones, «Crystal Structure of  $[\text{Cu}_4(\text{tu})_7](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and Vibrational Spectroscopic Studies of Some Copper (I) Thiourea Complexes.,» *Inorganic Chemistry*, vol. 37, pp. 651-657, 1998.
- [68] O. E. Piro, R. C. V. Piatti, A. E. Bolzán, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia, «X-ray diffraction study of copper (I) thiourea complexes formed in sulfate-containing acid solutions.,» *Acta Crystallographic*, vol. B56, pp. 993-997, 2000.
- [69] E. E. Farndon, F. C. Walsh y S. A. Campbell, «Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from acid sulphate solutions.,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 25, pp. 574-583, 1995.
- [70] G. M. Brown, G. A. Hope, D. P. Schweinsberg y P. M. Fredericks, «SERS study of the interaction of thiourea with a copper electrode in sulphuric acid solution.,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 380, pp. 161-166, 1995.
- [71] A. E. Bolzán, I. B. Wakenge, R. C. V. Piatti, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia, «The behaviour of copper anodes in aqueous thiourea-containing sulphuric acid solutions. Open circuit potential and electrochemical kinetics.,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 501, pp. 241-252, 2001.
- [72] M. Alodan y W. Smyrl, «Effect of thiourea on copper dissolution and deposition.,» *Electrochemical Acta*, vol. 44, pp. 299-309, 1998.
- [73] W. A. Spofford y E. L. Amma, «The Crystal Structure of Bis(thiourea)copper(I) Chloride,» *Acta Crystollographic*, vol. B26, pp. 1474-1483, 1970.

- [74] P. Bombiez, I. Mutikainen, M. Krunk, T. Leskelä, J. Mandarász y L. Niinistö, «Synthesis, vibrational spectra and X-ray structures of copper(I) thiourea complexes,» *Inorganica Chimica*, vol. 357, pp. 513-525, 2004.
- [75] A. E. Bolzán, A. S. M. A. Haseeb, P. L. Schilardi, R. C. V. Piatti, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia, «Anodisation of copper in thiourea- and formamidine disulphide-containing acid solution. Part I. Identification of products and reaction pathway,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, pp. 533-542, 2001.
- [76] A. S. M. A. Haseeb, P. L. Schilardi, A. E. Bolzán, R. C. V. Piatti, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia, «Anodisation of copper in thiourea-containing acid solution PartII. In situ transversal imaging observations. Kinetics of anodic film growth,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, pp. 543-553, 2001.
- [77] M. S. Kang, S.-K. Kim, K. Kim y J. J. Kim, «The influence of thiourea on copper electrodeposition: Absorbate identification and effect on electrochemical nucleation,» *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 3761-3766, 2008.
- [78] Z. Yang, W. W. Tjiu, W. Fan y T. Liu, «Electrodepositing Ag nanodendrites on layered double hydroxides modified glassy carbon electrode: Novel hierarchical structure for hydrogen peroxide detection,» *Electrochemical Acta*, vol. 90, pp. 400-407, 2013.
- [79] M. Yan, K. Liu y Z. Jiang, «Electrochemical oxidation of thiourea studied by use of in situ FTIR spectroscopy.,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 408, pp. 225-229, 1996.
- [80] D. B. Ludlum, R. C. Warner y H. W. Smith, «The diffusion of thiourea in water at 25°C.,» vol. 66, pp. 1540-1542, 1962.
- [81] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari y E. Drioli, «Removal of silver and copper ions from acid thiourea solutions with supported liquid membrane



containing D2EHPA as carrier.,» *Separation and Purification Technology*., vol. 28, pp. 235-244, 2002.

- [82] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari y E. Drioli, «Modelization of transport of silver and copper in acid thiourea medium through a supported liquid membrane.,» *Desalination*., vol. 139, pp. 317-325, 2001.
- [83] A. E. Bolzán, I. B. Wakenge, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia, «Electrochemical response of thiourea and formamidine disulphide on polycrystalline platinum in aqueous 0.5 M sulphuric acid,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 475, pp. 181-189, 1999.
- [84] F. Coeuret y J. Costa López, *Introducción a la ingeniería Electroquímica*, Barcelona: Editorial Reverté, S.A., 1992.
- [85] C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond y D. Robinson, «Studies of three-dimensional electrodes in the FM01-LC laboratory electrolyser,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 24, pp. 95-106, 1994.